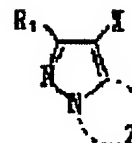


COLOR IMAGE FORMING METHOD

Patent number: JP9222710
Publication date: 1997-08-26
Inventor: NAGAOKA KATSURO
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- **international:** G03C7/38; G03C7/00; G03C7/00; G03C7/18; G03C7/20
- **european:**
Application number: JP19960050731 19960215
Priority number(s):

Abstract of JP9222710

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a duplicated color image improved in saturation and reproducibility of highlight gradation by incorporating a specified magenta coupler into a color photosensitive material used for the original image and for a duplicated image, and specifying the min. transmission density of the color photosensitive material for duplication after the material is treated to form an image.
SOLUTION: The original image contains a dye produced from a magenta coupler selected from compds. expressed by formula. The color photosensitive material used for duplication also contains a magenta coupler selected from compds. expressed by the formula. The min. transmission density of the color photosensitive material for duplication after the material is treated to form an image is specified to between ≤ 0.20 and ≥ 0.001 . In formula, R1 is a hydrogen atom or substituent, Z represents nonmetal atoms necessary to form a five- member azole ring containing 2 to 4 nitrogen atoms and X is a hydrogen atom or a group which can be released by the coupling reaction with an oxidizing agent of a color developing agent.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-222710

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 C 7/38			G 0 3 C 7/38	
7/00	5 2 0		7/00	5 2 0
7/18	5 3 0		7/18	5 3 0
7/20			7/20	
審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 68 頁)				

(21)出願番号 特願平8-50731

(22)出願日 平成8年(1996)2月15日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 長岡 克郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 カラー画像形成方法

(57)【要約】

【課題】彩度およびハイライト階調再現が向上した複製カラー画像を得ることにあり、特に透過型のカラー反転感光材料の忠実な複製画像を提供することにある。

【解決手段】(1)オリジナル画像を支持体上にイエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層を設けたカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、オリジナル画像がピラゾロトリアゾールマゼンタカプラーから形成される色素を含み、複製に用いるカラー感光材料にもピラゾロトリアゾールマゼンタカプラーを含有し、かつ該複製用カラー感光材料を画像形成処理した後の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

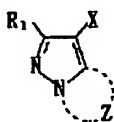
(2)、(1)と同様なカラー画像形成方法において、オリジナル画像がピロロトリアゾールシアンカプラーから形成される色素を含み、複製に用いるカラー感光材料にもピロロトリアゾールシアンカプラーを含有することを特徴とするカラー画像形成方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オリジナル画像を支持体上にイエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層を設けたカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、オリジナル画像が下記一般式（M-I）で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーから形成される色素を含み、複製に用いるカラー感光材料にも一般式（M-I）で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーを含有し、かつ該複製用カラー感光材料を画像形成処理した後の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【化1】

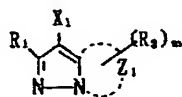


一般式（M-I）の式中、R₁は水素原子、または置換基を表す。Zは窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基（複素環を含む）を有していても良い。Xは水素原子または発色現像主薬酸化体とのカップリング反応で離脱可能な基を表す。

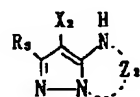
【請求項2】 オリジナル画像を支持体上にイエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層を設けたカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、オリジナル画像が下記一般式（C-I）乃至（C-IV）で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーから形成される色素を含み、複製に用いるカラー感光材料にも一般式（C-I）乃至（C-IV）で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーを含有することを特徴とするカラー画像形成方法。

【化2】

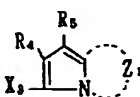
一般式（C-I）



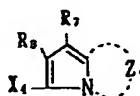
一般式（C-II）



一般式（C-III）



一般式（C-IV）



〔式中、R₁は水素原子又は置換基を表し、R₂は置換基

を表す。mは置換基R₂の数を示す。mが0の時、R₁はハメットの置換基定数σ_pが0.20以上の電子吸引性基を表し、mが1又は2以上の時、R₁及びR₂の少なくとも一つはハメットの置換基定数σ_pが0.20以上の電子吸引性基を表す。Z₁はベンゼン環等が縮合していてもよい含窒素複素5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。R₃は水素原子又は置換基を表し、Z₂は-NH-と共に該ピラゾール環と縮環して、含窒素複素6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該6員環は置換基を有していてもよく、該ピラゾール環以外にベンゼン環等と縮環していてもよい。R₄及びR₅はハメットの置換基定数σ_pが0.20以上の電子吸引性基を表す。ただし、R₄とR₅のσ_p値の和は0.65以上である。Z₃は、含窒素5員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該5員環は置換基を有していてもよい。R₆及びR₇は水素原子又は置換基を表し、Z₄は含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該6員環は置換基を有していてもよい。X₁、X₂、X₃及びX₄は、各々、水素原子又は発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱する基を表す。〕

【請求項3】 請求項1において、オリジナル画像の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項4】 請求項1または3においてオリジナル画像が前記一般式（C-I）から（C-IV）で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーから形成される色素を含むことを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項5】 請求項1、3または4において複製に用いるカラー感光材料に前記一般式（C-I）から（C-IV）で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーを含有することを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項6】 請求項2において、オリジナル画像が前記一般式（M-I）で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーから形成される色素を含むことを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項7】 請求項2または6において、複製に用いるカラー感光材料に前記一般式（M-I）で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーを含有することを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項8】 請求項2、6または7において、オリジナル画像の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項9】 請求項2、6、7または8において、複製用カラー感光材料を画像形成処理した後の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラー画像形成方法に関し、更に詳しくは、彩度およびハイライト階調再

(3)

3

現が向上した複製カラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ハロゲン化銀多層カラー写真感光材料の高画質化は著しい。即ち、近年のカラー写真感光材料にあっては、画質の三つの大きな要素である粒状性、鮮鋭性、色再現性のいずれもがかなり高いレベルになっている。例えば、一般のカラー写真についても、ユーザーが手にするカラープリントでは、通常大きな不満がないものと思われている。

【0003】しかしながら上記三つの画質要素の中でも、カタログ用の商品撮影写真での色変わりに代表されるように色再現性については、さらなる向上が望まれている。特にカラー反転感光材料の複製においては、彩度の低下・ステインの上昇・色の変化が生じていた。このため、印刷等においてデュープフィルムを使用することは切り貼り・レタッチ等によりオリジナル画像が消滅してしまう場合以外の使用は極力避けるべきものとされてきた。

【0004】色再現性にかかわる大きな因子として、分光感度分布と層間効果（インターイメージ効果）がある。従って、例えば複製画像の色彩度を向上させるには次のような方法を用いることは容易に類推可能である。

1. 複製に用いる感光材料のインターイメージ効果をあげる。
2. 複製に用いる感光材料中の発色色素の副吸収を減少させる。
3. 複製に用いる感光材料の分光感度分布を狭くする。

【0005】インターイメージ効果については、次のようなことが知られている。即ち、ハロゲン化銀多層カラー写真感光材料において、カラー現像主薬の酸化体とカップリングして現像抑制剤またはそのプレカーサーを形成する化合物を添加することが知られており、このいわゆるD I R化合物から放出される現像抑制剤により他の発色層の現像を抑制することにより、インターイメージ効果を生じて、色再現性の改良効果を生み出すことが知られている。しかしながら、インターイメージ効果は、その方向性のコントロールが困難であり、色純度は高くできるが、色相を変えてしまう欠点も有している。

【0006】また、カラーネガフィルムにおいては、カラーカプラーを不要な吸収を相殺する量より多く使用することにより、インターイメージ効果と同様な効果を与えることが可能である。しかしながら、カラー反転感光材料やカラー反転複製用のデュープフィルムにおいてはステイン濃度が上昇してしまうため、この手法の使用は事実上不可能である。

【0007】一方、分光感度分布については、米国特許第3,672,898号に撮影時の光源の違いによる色再現性の変動を軽減するための適切な分光感度分布について開示されている。しかし、これは前述の問題点を解決する手段とはならなかった。

4

【0008】最近、特開平4-174429号、同4-230746号、同5-165172号、同5-297537号等に記載されているようなシアンカプラーを用いることにより青色や緑色の領域において好ましくない吸収が低減され、色再現性を大幅に向上することが知られている。しかし上記シアンカプラーは発色現像液中の臭化物イオン濃度が変化した時、従来のシアンカプラーに対しハイライト部の階調変動が生じ易く、ステイン濃度が上昇してしまうことが指摘されている。

【0009】色再現性改良のために開発されたマゼンタカプラーの例としては、米国特許3,725,067号に記載されたピラソロトリアゾール類があるが、このカプラーをそのまま使用すると、赤の純色の再現性は向上するものの、ワインレッドの様なある特定の赤色の再現性を劣化させることが、本発明者等の検討により明らかになった。そこで、インターイメージ効果やカラーカプラーを併用して検討を行なったが、種々の色再現性を同時に満足できるものではなかった。

【0010】また反射プリント画像の作成においては、特開平6-295040号のように撮影用感光材料と紙支持体に塗布されたプリント用反射感光材料のマゼンタカプラーの両方に対して、好ましくない吸収を低減する試みがなされている。しかしながら本発明の目的であるカラー反転感光材料の好ましい複製についての検討はされておらず、印刷等の目的に対しオリジナルと同等に扱える複製用フィルムは実現できていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、彩度およびハイライト階調再現が向上した複製カラー画像を得ることにあり、特に透過型のカラー反転感光材料の忠実な複製画像を提供することにある。

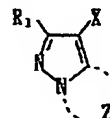
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は以下の構成により、本発明の目的が達成されることを見出した。

【0013】（1）オリジナル画像を支持体上にイエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層を設けたカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、オリジナル画像が下記一般式（M-I）で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーから形成される色素を含み、複製に用いるカラー感光材料にも一般式（M-I）で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーを含有し、かつ該複製用カラー感光材料を画像形成処理した後の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0014】

【化3】



(4)

5

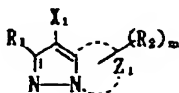
【0015】一般式(M-I)の式中、 R_1 は水素原子、または置換基を表す。 Z は窒素原子を2~4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基(複素環を含む)を有していても良い。 X は水素原子または発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応で離脱可能な基を表す。

【0016】(2)オリジナル画像を支持体上にイエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層を設けたカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、オリジナル画像が下記一般式(C-I)乃至(C-IV)で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーから形成される色素を含み、複製に用いるカラー感光材料にも一般式(C-I)乃至(C-IV)で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーを含有することを特徴とするカラー画像形成方法。

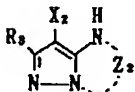
【0017】

【化4】

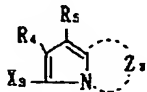
一般式(C-I)



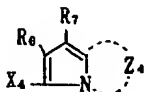
一般式(C-II)



一般式(C-III)



一般式(C-IV)



【0018】〔式中、 R_1 は水素原子又は置換基を表し、 R_2 は置換基を表す。 m は置換基 R_2 の数を示す。 m が0の時、 R_1 はハメットの置換基定数 σ_p が0.20以上の電子吸引性基を表し、 m が1又は2以上の時、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはハメットの置換基定数 σ_p が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z_1 はベンゼン環等が縮合していてもよい含窒素複素5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 R_3 は水素原子又は置換基を表し、 Z_2 は-NH-と共に該ピラゾール環と縮環して、含窒素複素6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該6員環は置換基を有していてもよく、該ピラゾール環以外にベンゼン環等と縮環していてもよい。 R_4 及び R_5 はハメットの置換基定数 σ_p が0.20以上の電子吸引性基を表す。ただし、 R_4 と R_5 の σ_p 値の和は0.65以上である。 Z_3 は、含窒素5員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該5員環は置換基を有していて

6

もよい。 R_6 及び R_7 は水素原子又は置換基を表し、 Z_4 は含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該6員環は置換基を有していてもよい。 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、各々、水素原子又は発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱する基を表す。〕

【0019】(3)(1)において、オリジナル画像の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

10 【0020】(4)(1)または(3)においてオリジナル画像が下記一般式(C-I)から(C-IV)で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーから形成される色素を含むことを特徴とする、カラー画像形成方法。

【0021】(5)(1)、(3)または(4)において複製に用いるカラー感光材料に一般式(C-I)乃至(C-IV)で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーを含有することを特徴とするカラー画像形成方法。

20 【0022】(6)(2)において、オリジナル画像が下記一般式(M-I)で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーから形成される色素を含むことを特徴とするカラー画像形成方法。

【0023】(7)(2)または(6)において、複製に用いるカラー感光材料に一般式(M-I)で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカプラーを含有することを特徴とするカラー画像形成方法。

30 【0024】(8)(2)、(6)または(7)において、オリジナル画像の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0025】(9)(2)、(6)、(7)または(8)において、複製用カラー感光材料を画像形成処理した後の最低透過濃度が0.20以下0.001以上であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の実施の形態】

【0026】本発明者の鋭意検討の結果、複製画像の色彩度やハイライト階調再現が向上した複製カラー画像形成を得るには、以下のことが明らかとなった。

1. 複製画像形成に用いるカラー感光材料の発色色素の副吸収を減少させるだけでは不十分であり、オリジナル画像形成に用いる発色色素の副吸収を減少させることが重要であること。
2. 複製画像形成に用いるカラー感光材料の発色色素とオリジナル画像の発色色素の吸収を合わせることが重要であること。
3. 上記1や2の中でも特にマゼンタ発色色素とシアン発色色素の改良が効果的であること。
4. 上記1ないし3以外に、オリジナル画像あるいはまた複製画像の最低透過濃度が低いほど著しい効果がみられること。

(5)

7

そして本発明の構成により、オリジナルと同等として扱えるカラー反転画像の複製が可能となった。以下に、本発明の構成を詳細に説明する。

【0027】まず、一般式(M-I)のマゼンタカプラーおよび一般式(C-I)から(C-IV)のシアンカプラーについて詳しく説明する。はじめに一般式(M-I)について説明する。R₁について詳しく説明する。R₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アゾリル基を表し、R₁は2価の基でビス体を形成していてもよい。

【0028】さらに詳しくは、R₁は各々水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えば炭素数1~32の直鎖、または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-{4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル]フェノキシ}ドデカンアミド}フェニル}プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基(例えばフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2,4-ジ-tert-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル)、ヘテロ環基(例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルフェノキシ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-{4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル}フェノキシ}デカンアミド)、アルキル

8

アミノ基(例えばメチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-{α-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド}アニリノ)、ウレイド基(例えばフェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えばN,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-tert-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メチルオキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えばN-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-(3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル)、スルファモイル基(例えばN-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えばフェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えばN-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えばトリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリーロキシカルボニルアミノ基(例えばフェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えばN-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテ

(6)

9

ロ環チオ基（例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）、スルフィニル基（例えばドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、ホスホニル基（例えばフェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、アシル基（例えばアセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル）、アゾリル基（例えばイミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロピラゾール-1-イル、トリアゾール）を表す。

【0029】これらの置換基のうち、更に置換基を有することが可能な基は炭素原子、酸素原子、窒素原子又はイオウ原子で連結する有機置換基又はハロゲン原子を更に有してもよい。これらの置換基のうち、好ましいR₁としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ウレイド基、ウレタン基、アシルアミノ基を挙げることができる。

【0030】Xは、水素原子または芳香族1級アミン発色現象主薬の酸化体との反応において離脱可能な基を表わすが、離脱可能な基を詳しく述べればハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの基は更にR₁の置換基として許容された基で置換されていてもよい。

【0031】さらに詳しくは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ）、アリールオキシ基（例えば4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、4-メトキシカルボキシフェノキシ、4-カルバモイルフェノキシ、3-エトキシカルボキシフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ）、アシルアミノ基（例えばジクロルアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ）、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミノ、トリフルオロメタンスルホンアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えば

10

エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（例えばフェノキシカルボニルオキシ）、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基（例えばドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、テトラゾリルチオ）、カルバモイルアミノ基（例えばN-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ）、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基（例えばイミダゾール、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル）、イミド基（例えばスクシンイミド、ヒダントイニル）、アリールアゾ基（例えばフェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ）などである。Xは、これら以外に炭素原子を介して結合した離脱基としてアルデヒド類又はケトン類で4当量カブラーを縮合して得られるビス型カブラーの型を取る場合もある。好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリールチオ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に塩素原子、置換されていてもよいフェノキシ基が好ましい。

【0032】前記一般式(M-I)で表わされるマゼンタカブラーの化合物例を下記に例示するが、これらに限定されるわけではない。

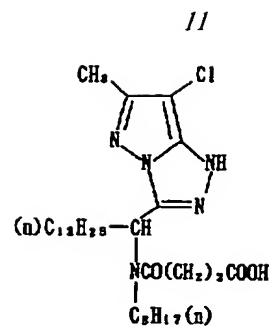
【0033】

【化5】

(7)

12

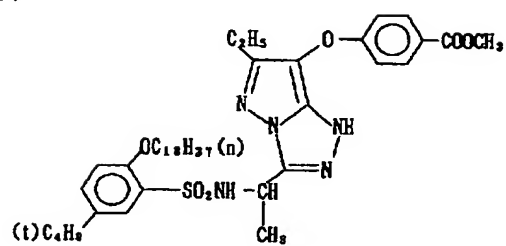
(M-1)



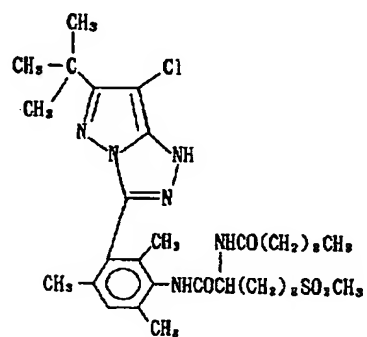
[0034]

[化6]

(M-2)



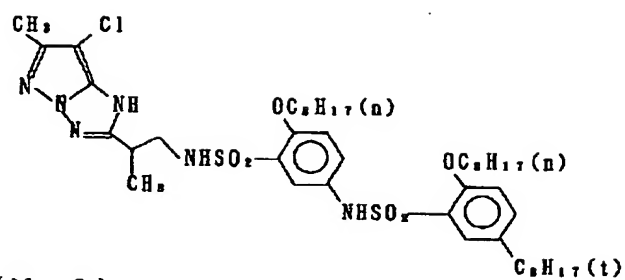
(M-3)



(9)

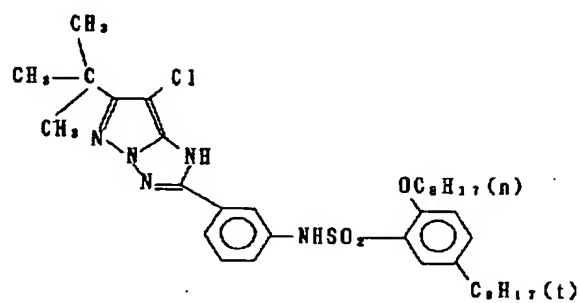
15

(M-7)

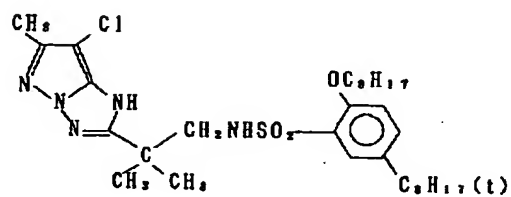


16

(M-8)



(M-9)



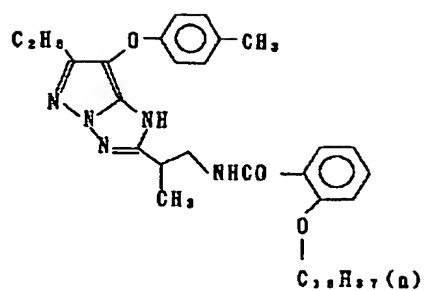
[0036]

[化8]

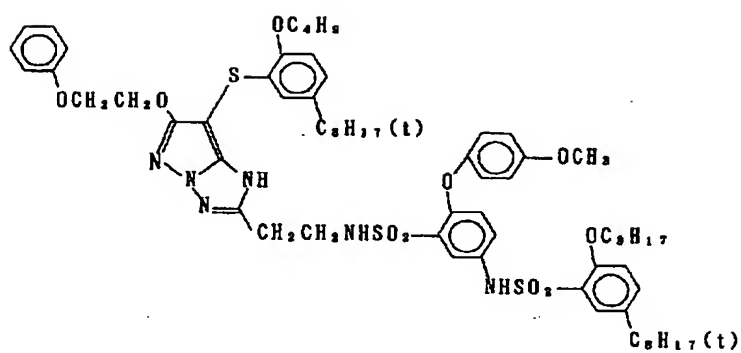
(10)

17
(M-10)

18



(M-11)



【0037】

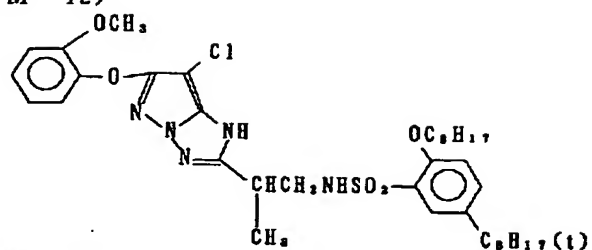
【化9】

(11)

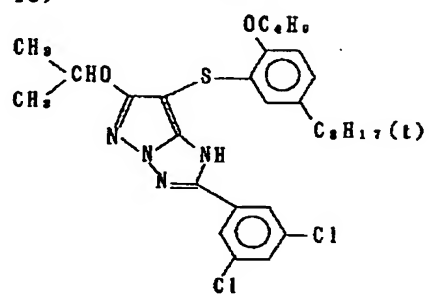
19

20

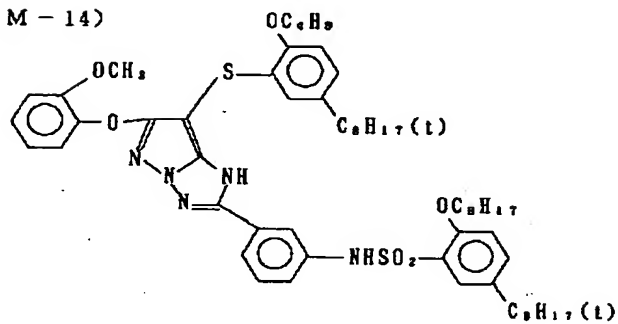
(M-12)



(M-13)



(M-14)



[0038]

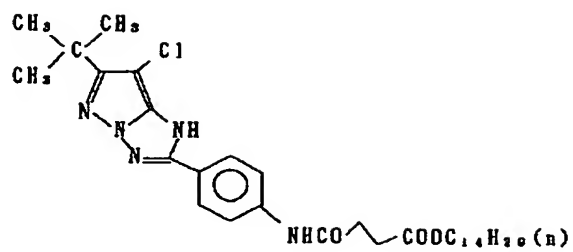
[化10]

(12)

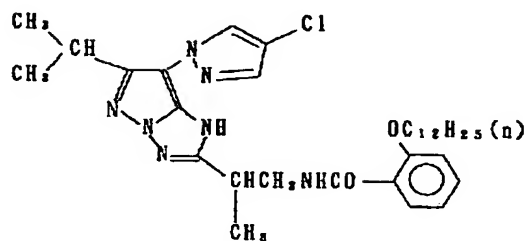
21

(M-15)

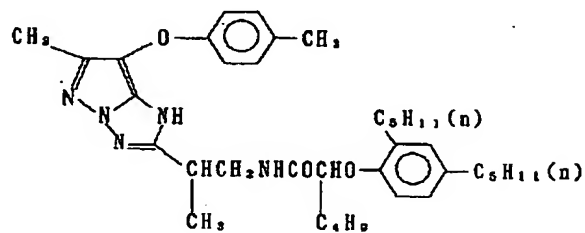
22



(M-16)



(M-17)



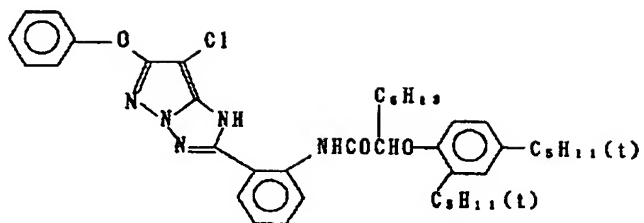
【0039】

【化11】

(13)

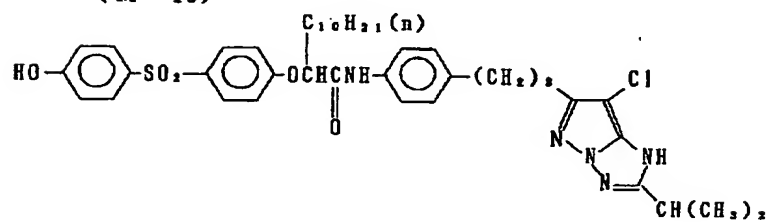
23

(M - 18)

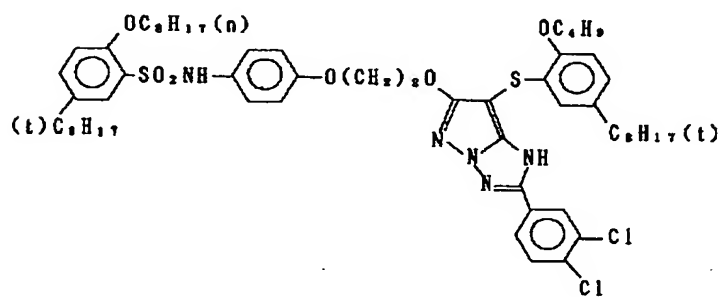


24

(M - 19)



(M - 20)



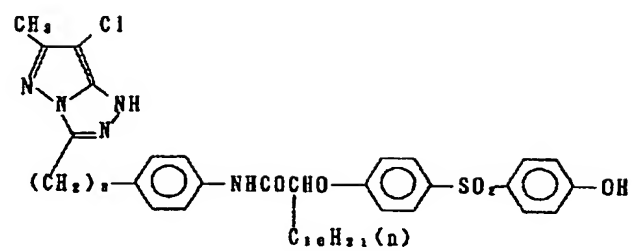
【0 0 4 0】

【化 1 2】

(14)

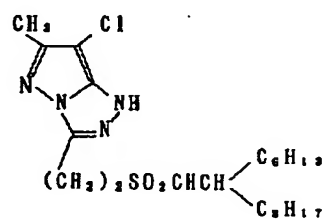
25

(M-21)

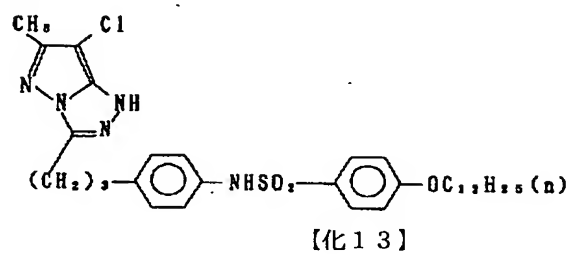


26

(M-22)



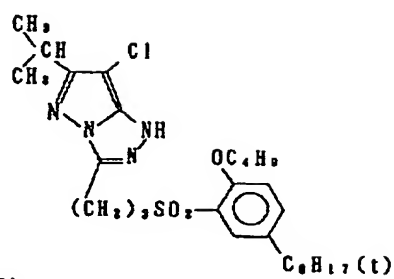
(M-23)



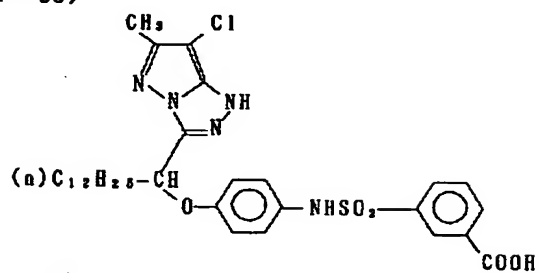
[0041]

【化13】

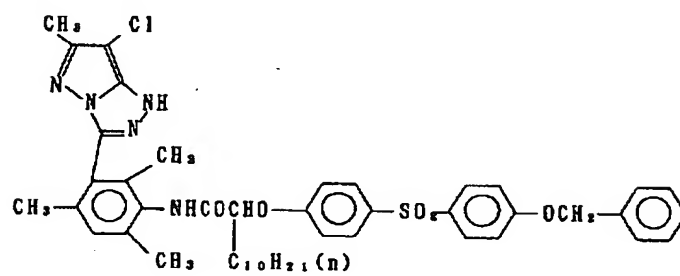
(15)

27
(M-24)

(M-25)



(M-26)



[0042]

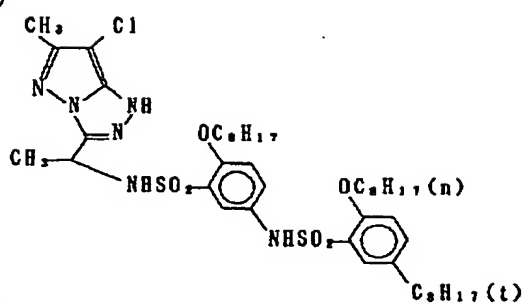
【化14】

(16)

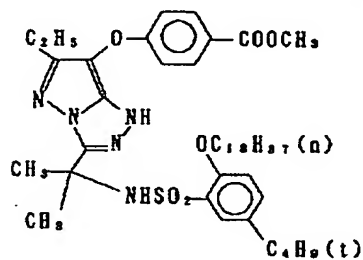
29

30

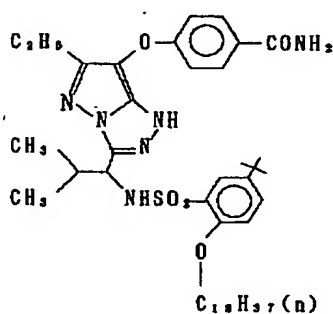
(M-27)



(M-28)



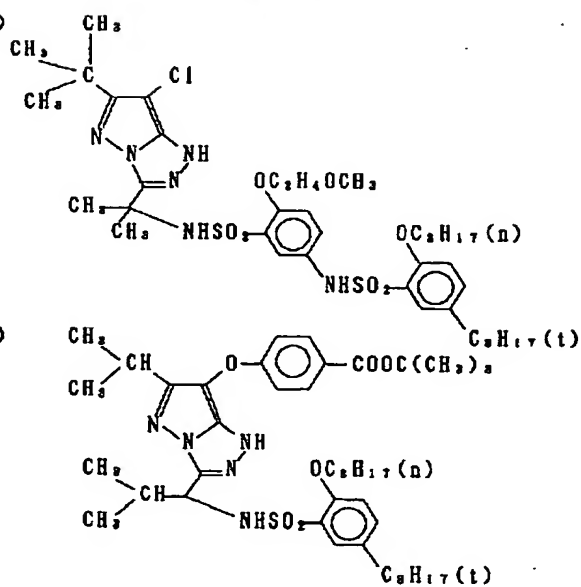
(M-29)



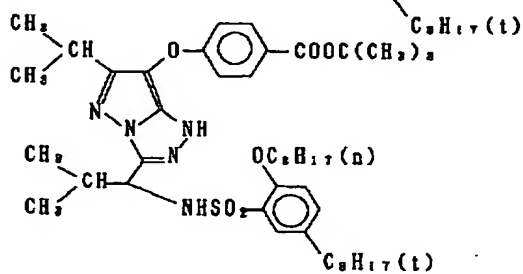
【0043】

* * 【化15】

(M-30)



(M-31)

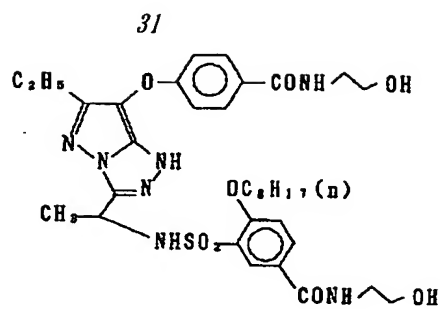


【0044】

【化16】

(17)

(M-32)

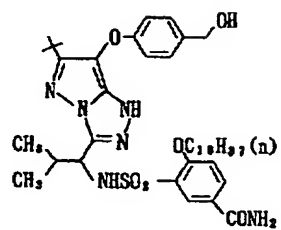


[0045]

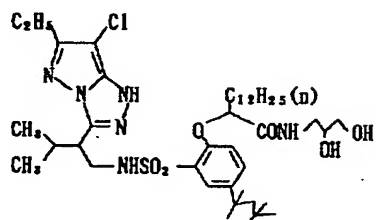
[化17]

32

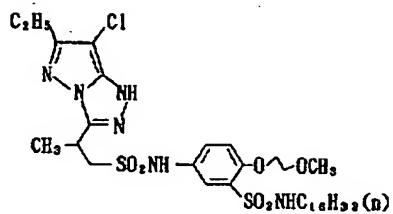
(M-33)



(M-34)



(M-35)



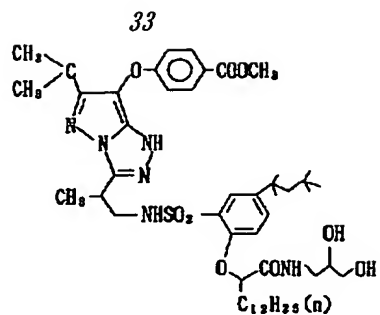
[0046]

[化18]

(18)

34

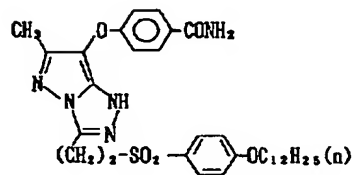
(M-36)



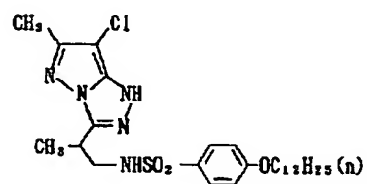
[0047]

[化19]

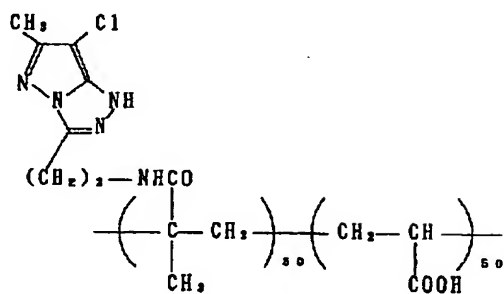
(M-37)



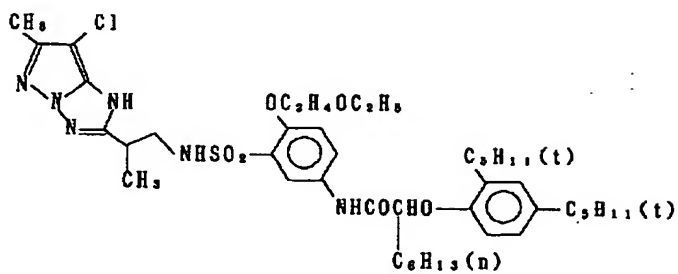
(M-38)



(M-39)



(M-40)



(19)

35

【0048】前記一般式(M-I)で表わされるカブラーの合成法を記載した文献を以下に挙げる。一般式(M-I)で表わされるカブラーの合成法は、米国特許第4,500,630号、同4,540,654号、同4,705,863号、特開昭61-65245号、同62-209457号、同62-249155号、特公昭47-27411号、米国特許第3,725,067号、特開昭60-33552号などに記載されている。

【0049】次に一般式(C-I)から(C-IV)のシアンカブラーについて説明する。

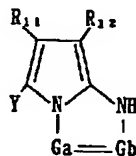
【0050】本発明のシアンカブラーはピロール環、ピラゾール環中の窒素原子と縮合して形成される多環状ヘテロ環化合物であり、その中で好ましくは上記一般式(C-I)～(C-IV)で示されるシアンカブラーである。

【0051】これらのうち好ましいシアンカブラーとして下記一般式(C-V)を挙げることが出来る。

【0052】

【化20】

(C-V)



【0053】一般式(C-V)中、Gaは-C(R₁₃)=もしくは-N=を表し、Gaが-N=を表すとき、Gbは-C(R₁₃)=を表し、Gaが-C(R₁₃)=を表すとき、Gbは-N=を表す。R₁₁及びR₁₂は、それぞれハメットの置換基数σ_p値が0.20以上1.0以下の電子吸引性基を表す。R₁₃は置換基を表す。Yは、水素原子またはカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱する基を表す。

【0054】まず一般式(C-I)で表されるシアンカブラーについて詳述する。

【0055】本発明に係るHammettによって定義された置換基数σ_pが+0.20以上の置換基は、具体的にはスルホニル、スルフィニル、スルホニルオキシ、スルファモイル、ホスホリル、カルバモイル、アシル、アシルオキシ、オキシカルボニル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ハロゲン置換アルコキシ、ハロゲン置換アリールオキシ、ピロリル、テトラゾリル等の各基及びハロゲン原子等が挙げられる。

【0056】スルホニル基としては、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、ハロゲン置換アルキルスルホニル、ハロゲン置換アリールスルホニル等；スルフィニル基としては、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ、アリールスルホニルオキシ等；スルファモイル基としては、N,N-ジアルキルスルファモイル、N,

36

N-ジアリールスルファモイル、N-アルキル-N-アリールスルファモイル等；ホスホリル基としては、アルコキシホスホリル、アリールオキシホスホリル、アルキルホスホリル、アリールホスホリル等；カルバモイル基としては、N,N-ジアルキルカルバモイル、N,N-ジアリールカルバモイル、N-アルキル-N-アリールカルバモイル等；アシル基としては、アルキルカルボニル、アリールカルボニル等；アシルオキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ等；オキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル等；ハロゲン置換アルコキシ基としては、α-ハロゲン置換アルコキシ等；ハロゲン置換アリールオキシ基としては、テトラフルオロアリールオキシ、ペンタフルオロアリールオキシ等；ピロリル基としては1-ピロリル等；テトラゾリル基としては、1-テトラゾリル等の各基が挙げられる。

【0057】上記置換基の他に、トリフルオロメチル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノニルフルオロ-1-ブチル基や、テトラフルオロアリール基、ペンタフルオロアリール基なども好ましく用いられる。

【0058】一般式(C-I)において、R₁又はR₂が表す置換基のうち、電子吸引性基以外の置換基としては、種々のものが挙げられ特に制限はないが、代表的なものとして、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、ヒドロキシル及びメルカプトの各基、並びにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等が挙げられる。

【0059】上記アルキル基としては炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。アリール基としてはフェニル基が好ましい。

【0060】アシルアミノ基としてはアルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基；スルホンアミド基としてはアルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記のアルキル基、アリール基等が挙げられる。

【0061】アルケニル基としては炭素数2～32のものの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

【0062】ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファ

(20)

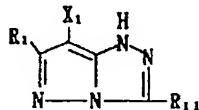
37

モイルアミノ基等；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；複素環チオ基としては5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；イミド基としては琥珀酸イミド基、3-ヘプタデシル琥珀酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；スピロ化合物残基としてはスピロ〔3.3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3.3.1.1^{3,7}〕デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

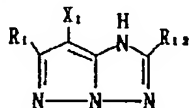
【0063】これらの基は、更に長鎖炭化水素基やポリマー残基等の耐拡散性基などの置換基を含んでいてもよい。

【0064】一般式(C-I)において、X₁の表す発*

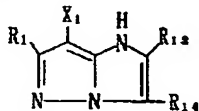
一般式〔C-I〕-1



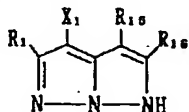
一般式〔C-I〕-2



一般式〔C-I〕-3



一般式〔C-I〕-4



【0068】上記一般式において、(C-I)-1中のR₁及びR₁₁の内の少なくとも一つ、(C-I)-2中のR₁及びR₁₂の内の少なくとも一つ、(C-I)-3中のR₁、R₁₃及びR₁₄の内の少なくとも一つ、(C-

38

*色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子(塩酸、臭素、弗素等)、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルコキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル等の各基が挙げられるが、これらのうち好ましいものは、水素原子及びアルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、N原子で結合した含窒素複素環基である。

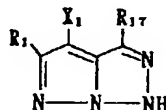
【0065】一般式(C-I)において、Z₁により形成される含窒素5員複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0066】一般式(C-I)で表される化合物を更に具体的に記すと下記一般式(C-I)-1～(C-I)-7により表される。

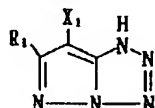
【0067】

【化21】

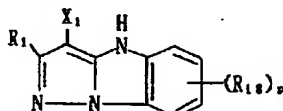
一般式〔C-I〕-5



一般式〔C-I〕-6



一般式〔C-I〕-7



I)-4中のR₁、R₁₅及びR₁₆の内の少なくとも一つ、(C-I)-5中のR₁及びR₁₇の内の少なくとも一つ、(C-I)-6中のR₁、(C-I)-7中のR₁及びR₁₈の内の少なくとも一つはσpが0.20以上の電子

(21)

39

吸引性基である。

【0069】 X_1 は一般式(C-I)における X_1 と同義であり、 p は0~4の整数を表す。

【0070】又、一般式(C-I)-1~(C-I)-7において、 R_1 及び $R_{11} \sim R_{18}$ の内、 σp が0.20以上の電子吸引性基でないものは、水素原子又は置換基を表し、 R_{18} の内、電子吸引性基でないものは、置換基として特に制限はなく、具体的には一般式(C-I)において、 R_1 又は R_2 が電子吸引性基以外である場合に、 R_1 又は R_2 が表す置換基として述べたものが挙げられる。

【0071】本発明に係る電子吸引性基を有するシアンカブラーは、特開昭64-554号、同64-555号、同64-556号、同64-557号、同64-552号、特開平1-105250号、同1-105251号等に記載されている方法に従って容易に合成することができる。

【0072】本発明のカブラーは通常ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

【0073】又、本発明のカブラーは他の種類のシアンカブラーと併用するとこともできる。

【0074】本発明のシアンカブラーには、通常のシアン色素形成カブラーにおいて用いられる方法及び技術が同様に適用できる。典型的には、本発明のシアンカブラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布して本発明のカラー感光材料を形成する。

【0075】次に本発明に係る一般式(C-II)で表されるシアンカブラーを説明する。

【0076】一般式(C-II)のシアンカブラーは、ピラゾール環と縮環して複素6員環を形成した構造を有するもので、 R_3 の表す置換基としては特に制限はなく、代表的にはアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、スルホニルオキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシル、ヒドロキシル、メルカプト、ニトロ、スルホン酸等の各基、並びにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0077】 R_3 で表されるアルキル基としては炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよく、アリール基としてはフェニル基が好ましい。

【0078】 R_3 で表されるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミ

40

ノ基等；スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等；アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記 R_3 で表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0079】 R_3 で表されるアルケニル基としては炭素数2~32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。又、シクロアルケニル基としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。

【0080】 R_3 で表されるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；複素環基としては5~7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；複素環オキシ基としては5~7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；複素環チオ基としては5~7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；イミド基としては琥珀酸イミド基、3-ヘプタデシル琥珀酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；スピロ化合物残基としてはスピロ〔3.3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3.3.1.1^{3,7}〕デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0081】上記の基は、更に長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性基等の置換基を有していてもよい。

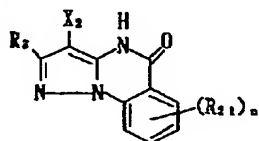
【0082】 X_2 の表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、一般式(C-I)の X_1 と同様の基を挙げることができる。

(22)

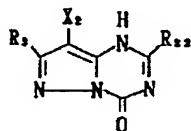
41

【0083】一般式(C-II)において、 Z_2 が形成する含窒素複素6員環は、好ましくは6 π 電子系あるいは8 π 電子系であり、少なくとも一つの-NH-を含んで1~4個の窒素原子を含有しており、該6員環が含む少なくとも一つのカルボニル基とは $>C=O$ や $>C=S$ 等の基を表す。又、該6員環が含む少なくとも一つのスルホ*

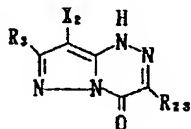
一般式(C-II) - 1



一般式(C-II) - 2



一般式(C-II) - 3



【0086】式中、 R_3 , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} 及び R_{28} は、一般式(C-I)における R_1 と同義であり、 X_2 は一般式(C-I)における X_1 と同義であり、一般式(C-II)-1及び(C-II)-5において、 n は0~4の整数を表し、 n が2~4の整数の時、複数の R_{21} 及び R_{26} は同じでも異なってもよい。

【0087】一般式(C-II)-4及び(C-II)-6における R_{24} , R_{25} , R_{27} 及び R_{28} は一般式(C-I)における R_1 と同義であるが、 R_{24} 及び R_{27} がヒドロキシル基であることはない。

【0088】一般式(C-III)において、 R_4 及び R_5 はハメットの置換基定数 σ_p が0.20以上の電子吸引性基

42

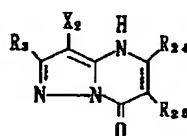
*ニル基とは $-SO_2-$ の基を表す。

【0084】本発明のシアンカプラーの内、好ましい具体例としては、下記一般式(C-II)-1~(C-II)-6で表される化合物が挙げられる。

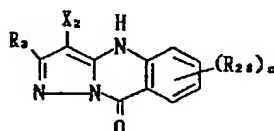
【0085】

【化22】

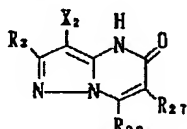
一般式(C-II) - 4



一般式(C-II) - 5



一般式(C-II) - 6



を表し、これらの電子吸引性基としては、一般式(C-I)における R_1 及び R_2 の電子吸引性基と同様の基を挙げることができる。ただし、 R_4 と R_5 の σ_p 値の和は0.65以上である。

【0089】 Z_3 により形成される含窒素5員複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環又はテトラゾール環等が挙げられる。これらの含窒素5員複素環は置換基を有していてもよい。

【0090】一般式(C-III)で表される化合物を更に具体的に記すと、下記一般式(C-III)-1~(C-III)-8により表される。

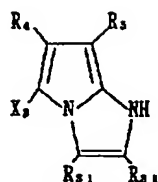
【0091】

【化23】

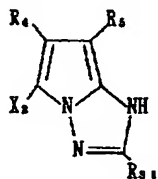
(23)

43

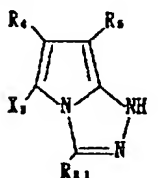
一般式〔C-III〕-1



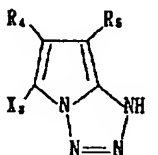
一般式〔C-III〕-2



一般式〔C-III〕-3



一般式〔C-III〕-4



【0092】式中、 R_4 、 R_5 及び X_3 は、一般式〔C-I II〕におけるそれぞれと同義である。 R_{31} は水素原子又は置換基を表し、 R_{32} はハメットの置換基定数 σ_p が0.20以上の電子吸引性基を表す。

【0093】 R_{31} の表す置換基としては、一般式〔C-II〕の R_3 と同様の基を挙げることができ、 R_{32} の表す電子吸引性基としては、一般式〔C-I〕における R_1 及び R_2 の電子吸引性基と同様の基を挙げることができる。

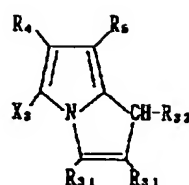
【0094】一般式〔C-III〕で表されるシアンカプラーについては、一般式〔C-III〕-1、〔C-III〕-2又は〔C-III〕-3で表されるシアンカプラーが好ましく、特に〔C-III〕-2で表されるシアンカプラーが好ましい。

【0095】一般式〔C-IV〕において、 R_6 及び R_7 は水素原子又は置換基を表し、これらの置換基としては、一般式〔C-II〕の R_3 と同様の基を挙げることができる。

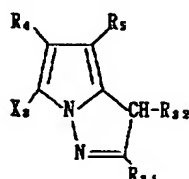
【0096】一般式〔C-IV〕における Z_4 は、含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

44

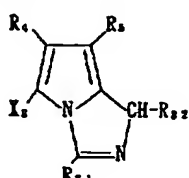
一般式〔C-III〕-5



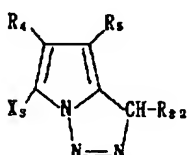
一般式〔C-III〕-6



一般式〔C-III〕-7



一般式〔C-III〕-8



ただし、該複素環は少なくとも一つの解離基を有する。含窒素6員複素環を構成するための四つの2価の連結基としては、例えば-NH-、-N(R)-、-N=、-CH(R)-、-CH=、-C(R)=、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-が挙げられる(Rは置換基を表し、その例としては R_{31} で挙げた置換基が挙げられる)。解離基としては、例えば-NH-、-CH(R)-のような酸性プロトンを有するものが挙げられ、好ましくは水中のpKa 3~12の値を持つものである。

【0097】一般式〔C-IV〕で表されるカプラーの内、好ましい具体例としては下記一般式〔C-IV〕-1~〔C-IV〕-6で表される化合物が挙げられる。

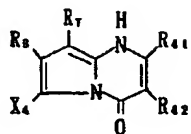
【0098】

【化24】

(24)

45

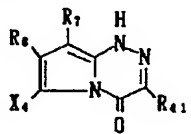
一般式 (C-IV) - 1



一般式 (C-IV) - 2



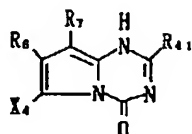
一般式 (C-IV) - 3



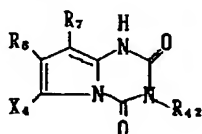
【0099】式中、 R_6 、 R_7 及び X_4 は、一般式 (C-IV) におけるそれぞれと同義である。 R_{41} 及び R_{42} は各々、水素原子又は置換基を表し、 R_{43} はハメットの置換基定数 σ 値が 0.20 以上の電気吸引性基を表す。

【0100】 R_{41} 及び R_{42} の置換基の具体例は、一般式

一般式 (C-IV) - 4



一般式 (C-IV) - 5



一般式 (C-IV) - 6



46

(C-II) の R_3 と同様であり、 R_{43} の表す電子吸引性基の具体例は、一般式 (C-I) における R_1 及び R_2 の電子吸引性基と同様である。

【0101】 X_4 の表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、一般式 (C-I) の X_1 と同様の基を挙げることができる。

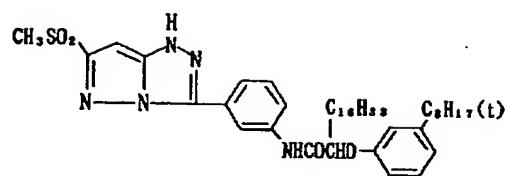
【0102】一般式 (C-V) で表されるカプラーは、 R_{12} または R_{13} の基が一般式 (C-V) で表されるカプラー残基を含有して二量体以上の多量体を形成していたり、 R_{12} 又は R_{13} の基が高分子鎖を含有して単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式 (C-V) で表されるカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式 (C-V) で表されるカプラー残基を有するシアン発色繰返し単位は重合体中に 1 種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性のエチレン型モノマーの 1 種または 1 種以上を含む共重合体であってもよい。

【0103】以下に本発明の一般式 (C-I) ~ (C-IV) で表せるシアンカプラーの具体的化合物を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0104】

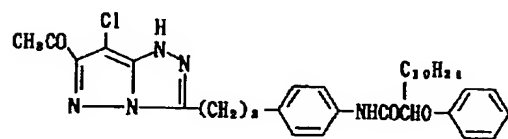
【化25】

(25)

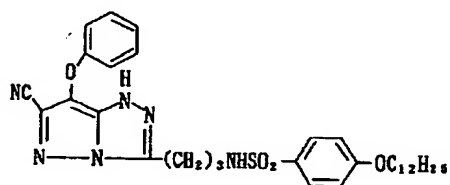
47
C-1

48

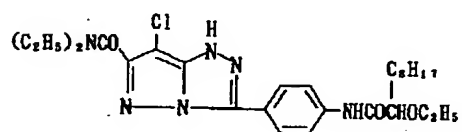
C-2



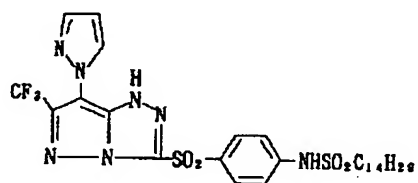
C-3



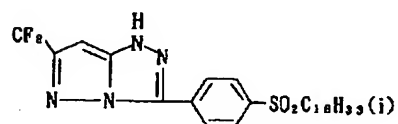
C-4



C-5



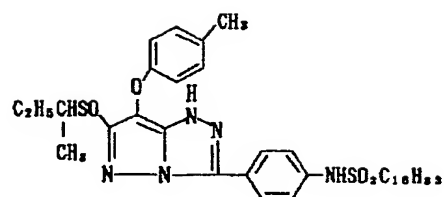
C-6



[0105]

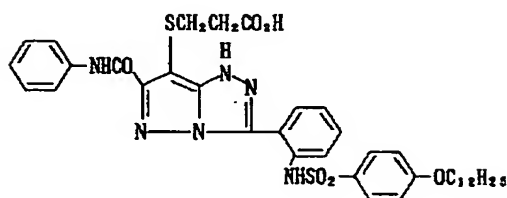
[化26]

(26)

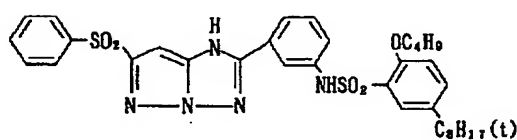
49
C-7

50

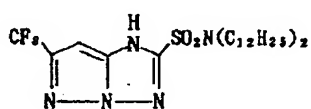
C-8



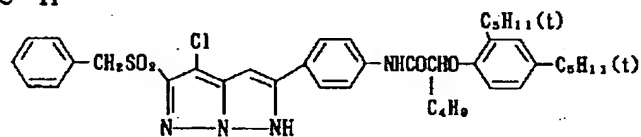
C-9



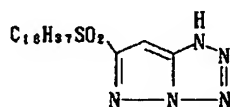
C-10



C-11



C-12



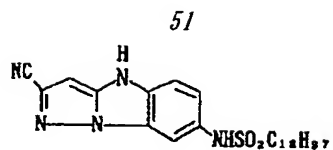
【0106】

【化27】

(27)

52

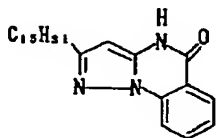
C-13



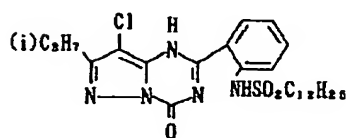
[0107]

[化28]

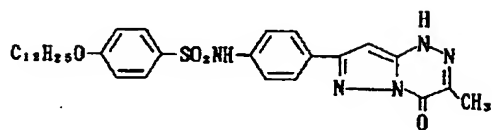
C-14



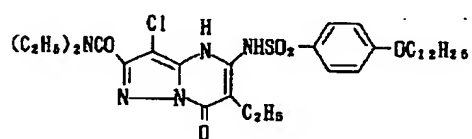
C-15



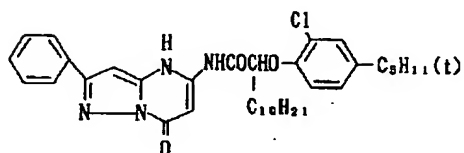
C-16



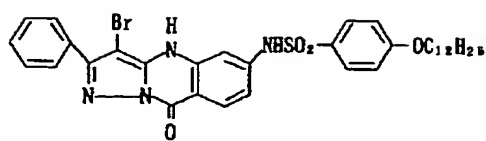
C-17



C-18

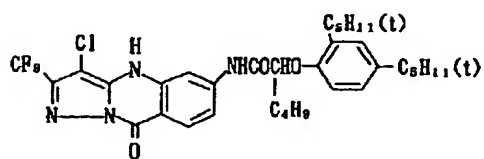


(28)

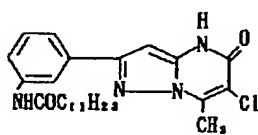
53
C-19

54

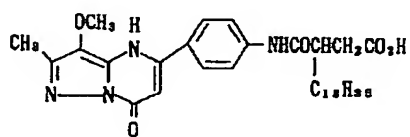
C-20



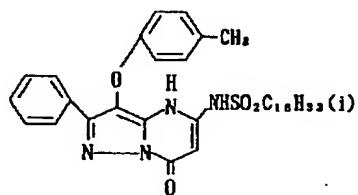
C-21



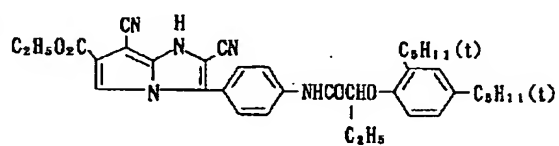
C-22



C-23



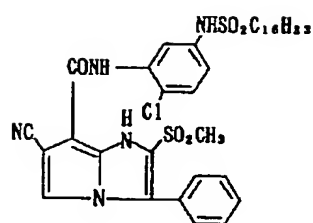
C-24



【0108】

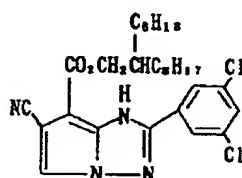
【化29】

(29)

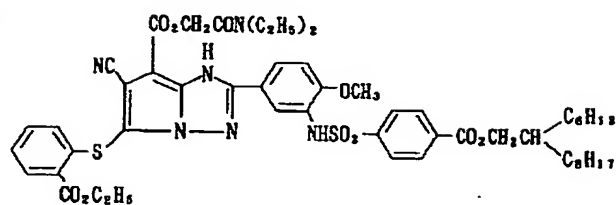
55
C-25

56

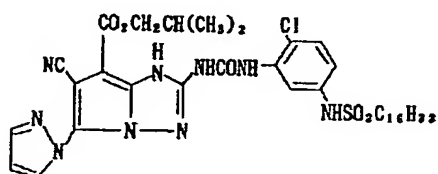
C-26



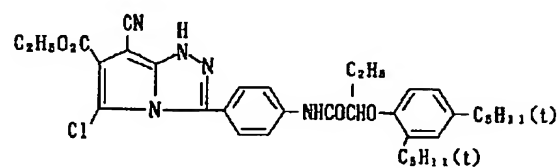
C-27



C-28



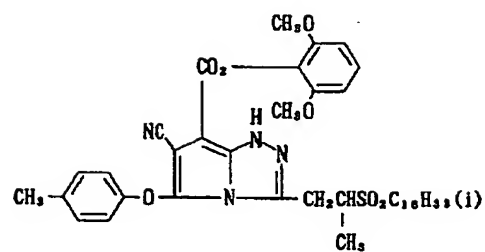
C-29



【0109】

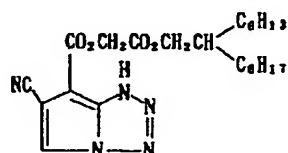
【化30】

(30)

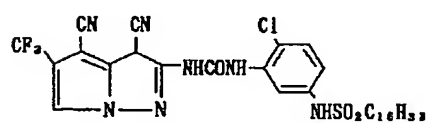
57
C-30

58

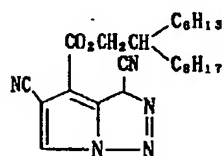
C-31



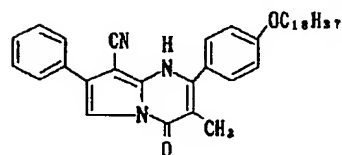
C-32



C-33



C-34



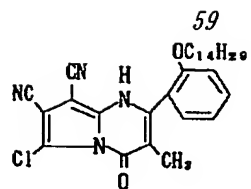
{ 0 1 1 0 }

{ 化 3 1 }

(31)

60

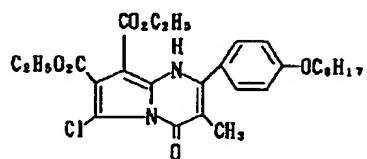
C-35



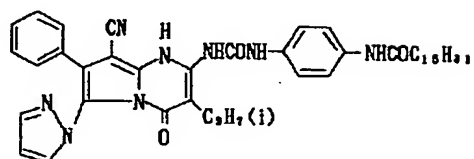
[0 1 1 1]

[化 3 2]

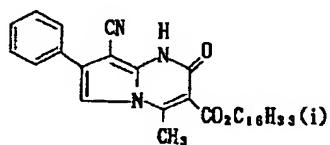
C-36



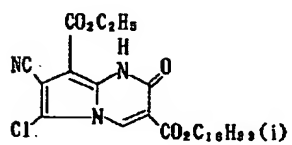
C-37



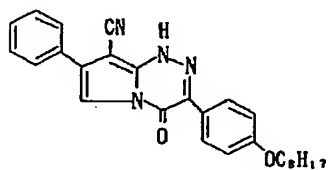
C-38



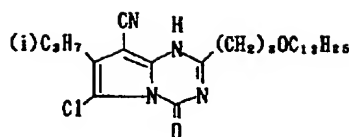
C-39



C-40

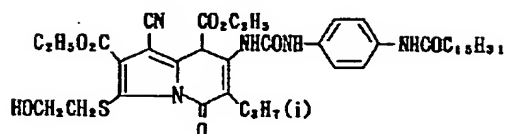


(32)

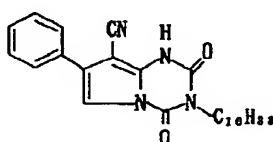
61
C-41

62

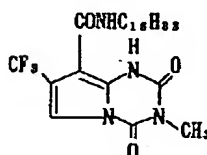
C-42



C-43



C-44



【0112】以上のようなシアンカプラーおよびマゼンタカプラーは各々、オリジナル画像形成時と複製画像形成時の両者に用いられることが好ましく、特にシアンカプラーとマゼンタカプラーの両者がオリジナル画像形成時と複製画像形成時の両者に用いられることが好ましい。

【0113】本発明は、インスタント写真フィルム、カラー写真プリント材料、感熱紙、感圧紙、印刷物、OHP等からの複製にも利用できるが、オリジナル画像の最低透過濃度が0.20以下である場合に特に著しい効果が認められる。例えば、カラードカプラーを多量に使用し最低透過濃度が0.20以上であるカラーネガフィルムの複製においてよりも、最低透過濃度が0.20以下とした場合に効果が著しい。

【0114】さらにスライド用フィルム、すなわち最低透過濃度が0.20以下のカラー反転感光材料をオリジナルとした場合に効果が顕著である。オリジナル画像の好ましい最低透過濃度は0.17以下、さらには0.14以下であることが好ましい。

【0115】さらに、本発明は複製用カラー感光材料の最低透過濃度が0.20以下である場合に好ましい効果が得られる。特に最低透過濃度が0.17以下、さらには0.14以下であることが好ましい。さらに複製用カラー感光材料の最低濃度がオリジナル画像の最低透過濃度よりも低いことが特に好ましい。

【0116】本発明でいう濃度とは通常シアン・マゼンタ・イエローに発色した感光材料をステータスAA濃度

で測定したR、G、B透過濃度のうち最も高い濃度をいう。この濃度には、おのずとベース等の濃度も含まれた値となる。このため、実質的に最低透過濃度は0.001以上となる。

【0117】本発明の、特に好ましい態様として、複製用感光材料の分光感度の極大波長がオリジナル画像の発色色相の吸収極大波長とが近似していることが好ましい。とくにオリジナル画像のイエロー・マゼンタの発色最大波長と複製用感光材料の青感性層と緑感性層の分光感度の極大波長との差が10nm以内であることが好ましく、この差が6nm以内であることがさらに好ましく、さらには4nm以内であることが好ましい。

【0118】本発明の一般式(M-I)で表されるマゼンタカプラーや一般式(C-I)から(C-IV)で表されるシアンカプラーは、各々マゼンタやシアン色の最大吸収極大波長に対し、全く別の波長に存在する副吸収極大波長の吸収値が低い特徴があるものである。本発明はオリジナル画像や複製用カラー画像形成材料に、副吸収の少ない発色材料を用いることと同義である。すなわち、シアン発色色素およびまたはマゼンタ発色色素の副吸収極大波長における吸収値は主吸収極大波長における吸収値の5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。

【0119】本発明で言う、オリジナル画像とは、複製の対象となる画像のことであり、具体的にはカラー反転感光材料、カラーネガ感光材料、感熱紙、感圧紙、OHP

(33)

63

P等が挙げられる。好ましいオリジナル画像の形態はカラー反転感光材料またはカラーネガ感光材料であり、カラー反転感光材料であることが最も好ましい。

【0120】本発明のハロゲン化銀写真乳剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) や同37038 (1995年) に記載されたも*

項 目	該 当 箇 所
1) 層構成	第146頁34行目～第147頁25行目
2) 併用しうる ハロゲン化銀乳剤	第147頁26行目～第148頁12行目
3) 併用しうる イエローカプラー	第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目
4) 併用しうる マゼンタカプラー	第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421, 453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
5) 併用し得るシアン カプラー	第149頁29行目～33行目；欧州特許第432, 804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
6) ポリマーカプラー	第149頁34行目～38行目；欧州特許第435, 334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目
7) カラードカプラー	第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目
8) 併用しうる 機能性カプラー	第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435, 334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目
9) 防腐・防黴剤	第150頁25行目～28行目
10) ホルマリン スカベンジャー	第149頁15行目～17行目
11) 併用し得るその他の 添加剤	第153頁38行目～47行目；欧州特許第421, 453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目
12) 分散方法	第150頁4行目～24行目
13) 支持体	第150頁32行目～34行目
14) 膜厚・膜物性	第150頁35行目～49行目
15) 発色現像工程	第150頁50行目～第151頁47行目
16) 脱銀工程	第151頁48行目～第152頁53行目
17) 自動現像機	第152頁54行目～第153頁2行目
18) 水洗・安定工程	第153頁3行目～37行目

【0123】

【実施例】

(実施例-1) 本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

【0124】A. 最低透過濃度0.20以下のオリジナル画像の形成方法

以下のようなハロゲン化銀カラー感光材料、試料A-01を作成した。下塗りを施した厚み 127 μ の三酢酸セル

64

* のが使用ができる。本発明において、

【0121】これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436, 938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0122】

ロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料A-01とした。数字は m^2 当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0125】第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.10g
ゼラチン	1.90g
紫外線吸収剤U-1	0.10g

(34)

紫外線吸収剤U-3	0.040 g	* 化合物Cpd-C	5.0mg
紫外線吸収剤U-4	0.10 g	化合物Cpd-J	5.0mg
高沸点有機溶媒O i l-1	0.10 g	化合物Cpd-K	5.0mg
染料E-1の微結晶固体分散物	0.10 g	高沸点有機溶媒O i l-3	0.10 g
【0126】第2層：中間層		染料D-4	0.80mg
ゼラチン	0.40 g	* 【0127】	

第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、
変動係数18%、Ag I 含量 1モル%）

	銀量	0.050 g		
黄色コロイド銀	銀量	0.030 g		
ゼラチン		0.40 g		
【0128】第4層：低感度赤感性乳剤層		※高沸点有機溶媒O i l-2	0.10 g	
乳剤A	銀量	0.30 g	高沸点有機溶媒O i l-1	0.10 g
乳剤B	銀量	0.45 g	添加物P-1	0.10 g
ゼラチン		0.80 g	【0130】第6層：高感度赤感性乳剤層	
カプラーC-1		0.12 g	乳剤D	銀量 0.35 g
カプラーC-2		0.05 g	ゼラチン	1.10 g
カプラーC-9		0.010 g	カプラーC-1	0.10 g
化合物C p d-C		5.0mg	20 カプラーC-2	0.10 g
化合物C p d-J		5.0mg	カプラーC-3	0.70 g
高沸点有機溶媒O i l-2		0.10 g	添加物P-1	0.10 g
高沸点有機溶媒O i l-1		0.05 g	【0131】第7層：中間層	
添加物P-1		0.10 g	ゼラチン	0.70 g
【0129】第5層：中感度赤感性乳剤層			添加物M-1	0.30 g
乳剤B	銀量	0.20 g	化合物C p d-I	2.6mg
乳剤C	銀量	0.25 g	染料D-5	0.020 g
ゼラチン		0.80 g	染料D-6	0.010 g
カプラーC-1		0.10 g	化合物C p d-J	5.0mg
カプラーC-2		0.10 g	30 高沸点有機溶媒O i l-1	0.020 g
カプラーC-3		0.05 g	※ 【0132】	

第8層：中間層

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、
変動係数16%、Ag I 含量 0.3モル%）

	銀量	0.002 g		
黄色コロイド銀	銀量	0.020 g		
ゼラチン		1.00 g		
添加物P-1		0.05 g		
混色防止剤C p d-A		0.10 g		
高沸点有機溶媒O i l-3		0.10 g		
【0133】第9層：低感度緑感性乳剤層		★化合物C p d-D	0.020 g	
乳剤E	銀量	0.20 g	化合物C p d-E	0.020 g
乳剤F	銀量	0.25 g	化合物C p d-F	0.040 g
乳剤G	銀量	0.30 g	化合物C p d-J	10mg
ゼラチン		0.70 g	化合物C p d-L	0.02 g
カプラーC-4		0.05 g	高沸点有機溶媒O i l-1	0.02 g
カプラーC-7		0.10 g	高沸点有機溶媒O i l-2	0.20 g
カプラーC-8		0.05 g	【0134】	
化合物C p d-B	0.030 g	★		

第10層：中感度緑感性乳剤層

50

(35)

67

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 、
変動係数16%、AgI含量 0.3モル%）

	銀量	0.02 g
乳剤G	銀量	0.25 g
乳剤H	銀量	0.15 g
ゼラチン		0.60 g
カブラーC-4		0.02 g
カブラーC-7		0.10 g
カブラーC-8		0.05 g
化合物Cpd-B		0.030 g
化合物Cpd-D		0.020 g
化合物Cpd-E		0.020 g
化合物Cpd-F		0.050 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.010 g

【0135】第11層：高感度緑感性乳剤層

乳剤I	銀量	0.48 g
ゼラチン		1.00 g
カブラーC-4		0.30 g
カブラーC-7		0.10 g
カブラーC-8		0.050 g
化合物Cpd-B		0.080 g
化合物Cpd-E		0.020 g
化合物Cpd-F		0.040 g
化合物Cpd-K		5.0mg
高沸点有機溶媒Oil-1		0.020 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.020 g

【0136】第12層：中間層

ゼラチン		0.60 g
化合物Cpd-L		0.05 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.05 g

【0137】第13層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量	0.010 g
ゼラチン		1.10 g
混色防止剤Cpd-A		0.10 g
高沸点有機溶媒Oil-3		0.05 g
染料E-2の微結晶固体分散物		0.030 g
染料E-3の微結晶固体分散物		0.020 g

【0138】第14層：低感度青感性乳剤層

乳剤J	銀量	0.25 g
乳剤K	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.80 g
カブラーC-5		0.20 g
カブラーC-6		0.05 g
カブラーC-10		0.40 g

第18層：第2保護層

コロイド銀	銀量	0.10mg
微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 、AgI含量 1モル%）		
	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.40 g

【0143】

68

* 化合物Cpd-I	0.02 g
【0139】第15層：中感度青感性乳剤層	
乳剤L	銀量 0.30 g
乳剤M	銀量 0.25 g
ゼラチン	0.90 g
20 カブラーC-5	0.10 g
カブラーC-6	0.05 g
カブラーC-10	0.60 g
【0140】第16層：高感度青感性乳剤層	
乳剤N	銀量 0.20 g
乳剤O	銀量 0.20 g
ゼラチン	1.20 g
カブラーC-5	0.10 g
カブラーC-6	0.10 g
カブラーC-10	0.65 g
30 高沸点有機溶媒Oil-2	0.10 g
【0141】第17層：第1保護層	
ゼラチン	0.70 g
紫外線吸収剤U-1	0.20 g
紫外線吸収剤U-2	0.050 g
紫外線吸収剤U-5	0.30 g
混色防止剤Cpd-A	0.10 g
ホルマリンスカベンジャー	
Cpd-H	0.40 g
染料D-1	0.15 g
40 染料D-2	0.050 g
染料D-3	0.10 g
高沸点有機溶媒Oil-3	0.10 g
【0142】	
*	

(36)

69

70

第19層：第3保護層

ゼラチン	0.40 g
ポリメチルメタクリレート (平均粒径1.5 μ)	0.10 g
メチルメタクリレートとアクリル酸の4:6の共重合体 (平均粒径1.5 μ)	0.10 g
シリコーンオイル	0.030 g
界面活性剤W-1	3.0mg
界面活性剤W-2	0.030 g

【0144】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に10*ズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。
 【0145】
 【表1】
 た。更に防腐、防霉剤としてフェノール、1, 2-ベン*

試料A-01に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当 平均粒径 (μ m)	変動係数 (%)	AgI含率 (%)
A	単分散14面体粒子	0.28	8	4.0
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0.30	10	4.0
C	単分散立方体粒子	0.38	10	5.0
D	単分散平板状内部潜像型粒子, 平均アスペクト比3.0	0.68	8	2.0
E	単分散立方体粒子	0.20	12	4.0
F	単分散14面体粒子	0.25	14	4.0
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0.40	11	4.0
H	単分散立方体粒子	0.50	9	3.5
I	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.80	10	2.0
J	単分散立方体粒子	0.30	8	4.0
K	単分散14面体粒子	0.45	11	4.0
L	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.55	10	2.0
M	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比8.0	0.70	13	2.0
N	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比6.0	1.00	10	1.5
O	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比9.0	1.20	14	1.5

【0146】

【表2】

(37)

71

乳剤A～Iの分光増感

72

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol 当たりの添加量(g)
A	S-2	0.025
	S-3	0.25
	S-8	0.010
B	S-1	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
C	S-1	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
D	S-2	0.010
	S-3	0.10
	S-8	0.010
E	S-4	0.50
	S-5	0.10
F	S-4	0.30
	S-5	0.10
G	S-4	0.25
	S-5	0.08
	S-9	0.05
H	S-4	0.20
	S-5	0.060
	S-9	0.050
I	S-4	0.30
	S-5	0.070
	S-9	0.10

【0147】

* 30 * 【表3】

乳剤J～Nの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol 当たりの添加量(g)
J	S-6	0.050
	S-7	0.20
K	S-6	0.05
	S-7	0.20
L	S-6	0.060
	S-7	0.22
M	S-6	0.050
	S-7	0.17
N	S-6	0.040
	S-7	0.15
O	S-6	0.060
	S-7	0.22

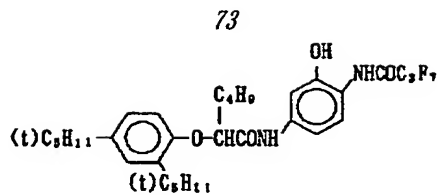
【0148】

【化33】

(38)

74

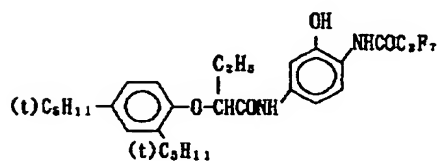
C-1



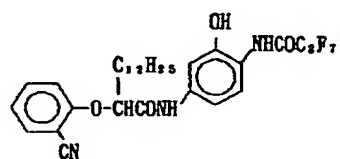
【0149】

【化34】

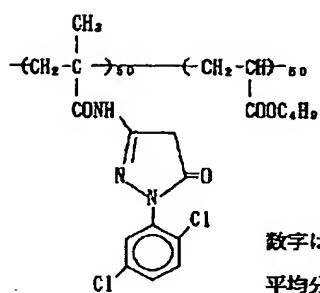
C-2



C-3



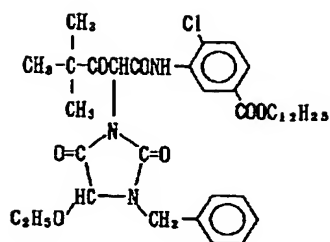
C-4



数字は重量%

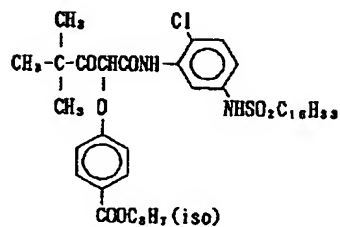
平均分子量：約 25,000

(39)

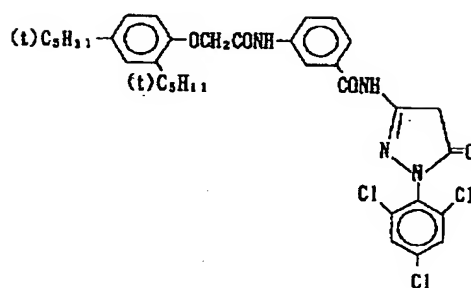
75
C-5

76

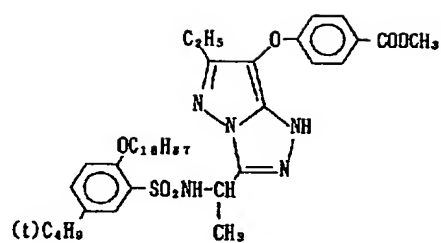
C-6



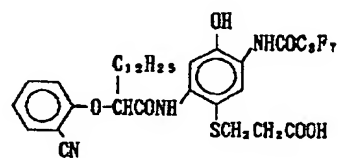
C-7

[0150]
[化35]

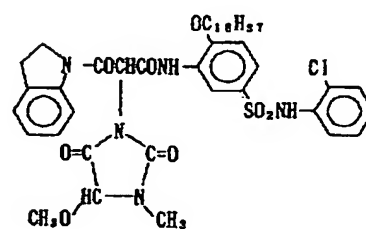
C-8



C-9



C-10



(40)

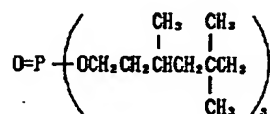
77

【化36】

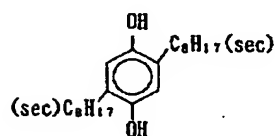
Oil-1 フタル酸ジブチル

Oil-2 リン酸トリクレジル

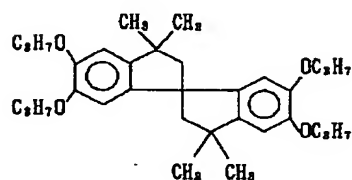
Oil-3



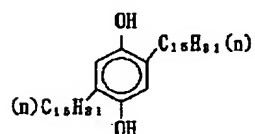
Cpd-A



Cpd-B

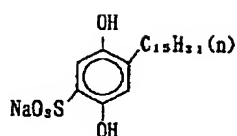


Cpd-C

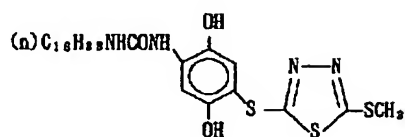


【0152】

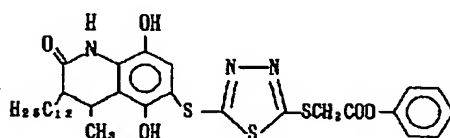
Cpd-I



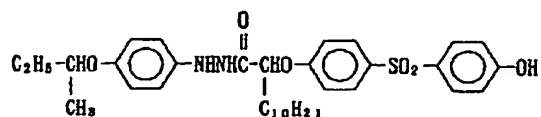
Cpd-J



Cpd-K

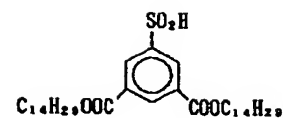


Cpd-L

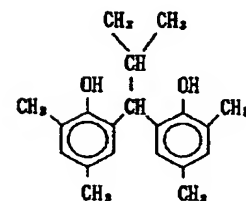


* 【化37】

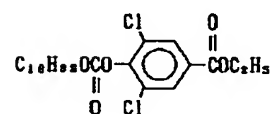
Cpd-D



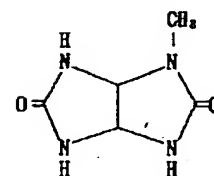
Cpd-E



Cpd-F



Cpd-H



【0153】

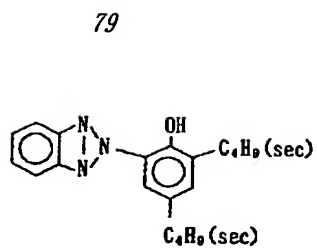
* 【化38】

(41)

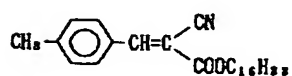
【0154】

【化39】

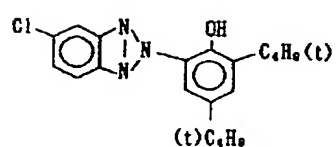
UV-1



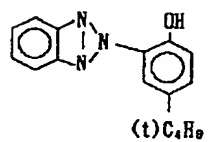
UV-2



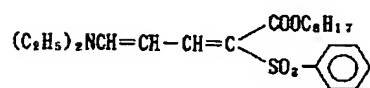
UV-3



UV-4



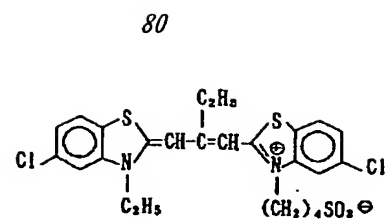
UV-5



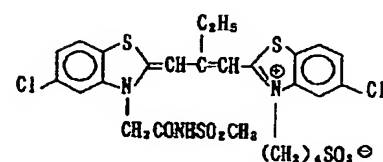
【0155】

【化40】

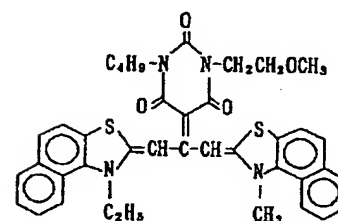
S-1



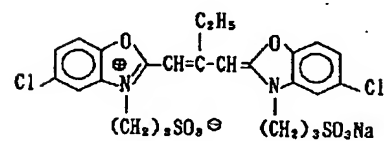
S-2



S-3



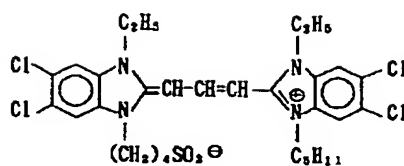
S-4



【0156】

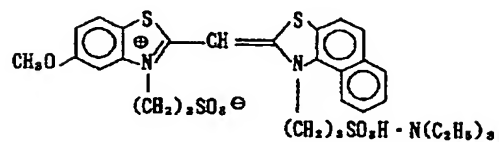
【化41】

(42)

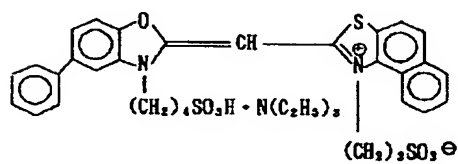
8/
S-5

82

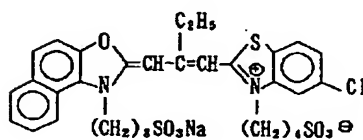
S-6



S-7



S-8

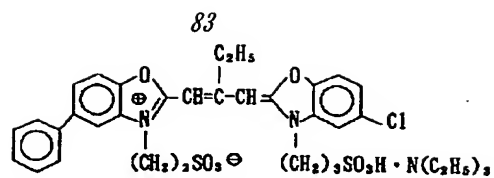


[0157]
[化42]

(43)

84

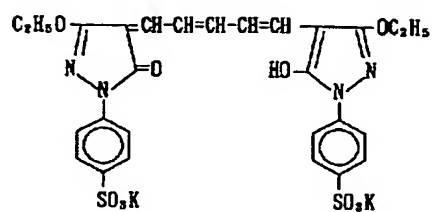
S-9



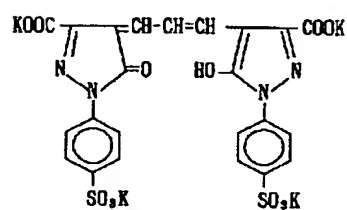
[0158]

[化43]

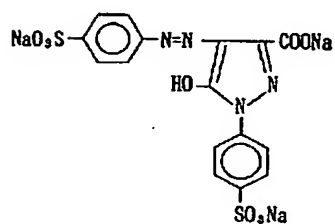
D-1



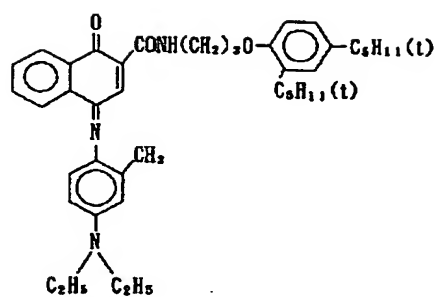
D-2



D-3

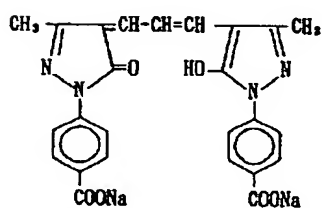


(44)

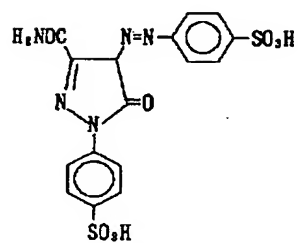
85
D-4

86

D-5



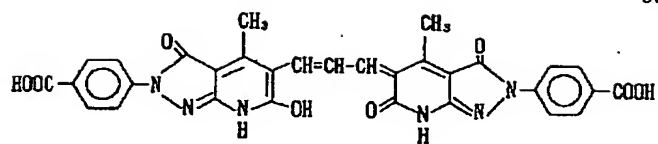
D-6



【0159】

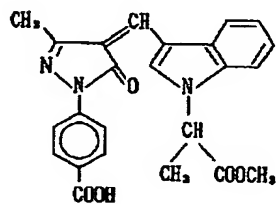
【化44】

(45)

87
E-1

88

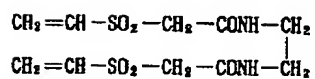
E-2



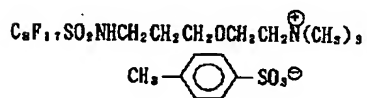
E-3



H-1



W-1

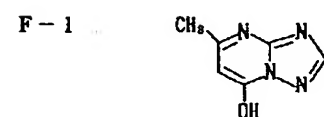
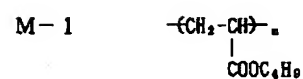
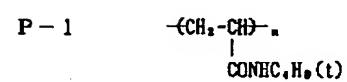
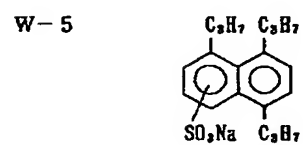
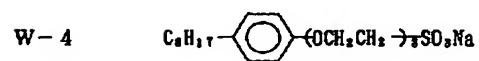
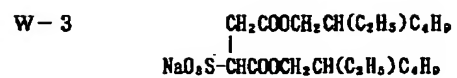


【0160】

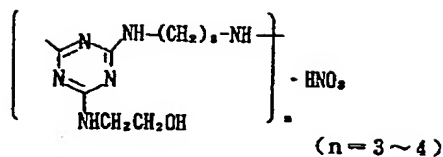
【化45】

(46)

90

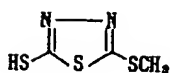


(47)

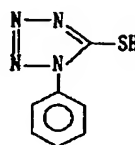
91
F-2

92

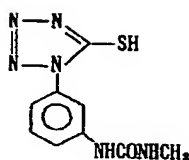
F-3



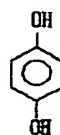
F-4



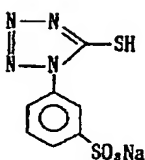
F-5



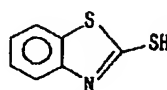
F-6



F-7



F-8



【0162】有機固体分散染料の分散物の調製
染料E-1を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30%含む染料のウェットケーキ1430gに水及び BASF社製Pluronic F88（エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体）200gを加えて攪拌し、染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイメックス（株）製ウルトラビスコムル（UVM-2）に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.51/minで8時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90

℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.60μmであり、粒径の分布の広さ（粒径標準偏差×100/平均粒径）は18%であった。

【0163】同様にして、染料E-2、E-3の固体分散物を得た。平均粒径は0.54μm および0.56μmであった。

【0164】試料A-01に含有させるカブラと固定性染料を第4表に示したように変更した以外は同様にして試料A-02~A-10を作成した。

【0165】

【表4】

(48)

93

94

表4. オリジナル画像作成用感光材料の処方内容

試料	第4・5・6層含有のシアNCアプラー	第9・10・11層含有のマゼンタアプラー	第2層含有の染料D-4の塗布量	最低透過濃度
A-01			0.8mg/m ²	0.13
A-02	A-01よりC-1の1-2をC-26に変更	A-01と同じ	0.8	0.13
A-03	A-01と同じ	A-01よりC-8をC-4に変更	0.8	0.13
A-04	A-02と同じ	A-03と同じ	0.8	0.13
A-05	A-01と同じ	A-01と同じ	27.8	0.23
A-06	A-02と同じ	A-02と同じ	27.8	0.23
A-07	A-03と同じ	A-03と同じ	27.8	0.23
A-08	A-04と同じ	A-04と同じ	27.8	0.23
A-09	A-01と同じ	A-02と同じ	9.8	0.16
A-10	A-01と同じ	A-02と同じ	18.8	0.19

【0166】上記の感光材料により撮影後、以下の処理 * 【0167】
を行いオリジナル画像を形成した。 *

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
第二水洗	2分	38℃	4リットル	7500ミリリットル/m ²
反転	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
発色現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
前漂白	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
漂白	6分	38℃	12リットル	220ミリリットル/m ²
定着	4分	38℃	8リットル	1100ミリリットル/m ²
第二水洗	4分	38℃	8リットル	7500ミリリットル/m ²
最終リンス	1分	25℃	2リットル	1100ミリリットル/m ²

【0168】各処理液の組成は以下の通りであった。

30

〔第一現像液〕

〔タンク液〕 〔補充液〕

ニトリローN, N, N-トリメチレンホス

ホン酸・5ナトリウム塩 1.5 g 1.5 g

ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩 2.0 g 2.0 g

亜硫酸ナトリウム 30 g 30 g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム 20 g 20 g

炭酸カリウム 15 g 20 g

重炭酸カリウム 12 g 15 g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメ

チル-3-ピラゾリドン 1.5 g 2.0 g

臭化カリウム 2.5 g 1.4 g

チオシアン酸カリウム 1.2 g 1.2 g

ヨウ化カリウム 2.0 mg -

ジエチレングリコール 13 g 15 g

水を加えて 1000ミリリットル 1000ミリリットル

pH 9.60 9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0169】

〔反転液〕

〔タンク液〕

〔補充液〕

ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸

タンク液

(49)

95	96
・ 5ナトリウム塩	3.0 g に同じ
塩化第一スズ・ 2水塩	1.0 g
p-アミノフェノール	0.1 g
水酸化ナトリウム	8 g
氷酢酸	15 ミリリットル
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	6.00
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	

【0170】

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホス		
ホン酸・ 5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸 3ナトリウム・ 12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチルーN-(β-メタンスルホンアミド		
エチル) - 3-メチルー4-アミノアニリン		
・ 3/2硫酸・ 1水塩	11 g	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	11.80	12.00
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。		

【0171】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・ 2ナトリウム塩		
・ 2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.30	6.10
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0172】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・ 2ナトリウム塩・		
2水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・ Fe(III) ・ アンモ		
ニウム・ 2水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	5.70	5.50
pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0173】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"

(50)

97		98
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
水を加えて	1000ミリリットル	"
pH	6.60	
pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。		

【0174】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸 (平均分子量 2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

【0175】B. 複製用感光材料の作成方法
 以下のような複製用ハロゲン化銀カラー感光材料、試料B-01を作成した。下塗りを施した厚み195 μ mの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、表5ないし表6に示したハロゲン化銀乳剤を用い、下記の組成の各層よ*

* りなる多層カラー感光材料試料B-01を作成した。数字は m^2 当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0176】

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	銀量	0.28 g
ゼラチン		2.25 g
紫外線吸収剤U-1		0.05 g
紫外線吸収剤U-2		0.02 g
紫外線吸収剤U-3		0.04 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.03 g
高沸点有機溶媒Oil-3		0.08 g
染料E-1の微結晶固体分散物		0.05 g

【0177】

第2層：中間層

ゼラチン		0.39 g
化合物Cpd-A		1.1 mg
高沸点有機溶媒Oil-2		0.02 g
染料D-1		9.0 mg

【0178】

第3層：中間層

粒子表面をかぶらされた微粒子沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.06 μ m、AgI含量1モル%)	銀量	0.03 g
ゼラチン		0.45 g

【0179】

第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0.33 g
ゼラチン		0.68 g
カプラーCp-1		0.06 g
カプラーCp-2		0.15 g
化合物Cpd-B		5.0 mg
化合物Cpd-C		1.0 mg
化合物Cpd-D		0.01 g
高沸点有機溶媒Oil-3		0.05 g

【0180】

第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤B	銀量	0.34 g
-----	----	--------

(51)

	99		100
	乳剤C	銀量	0. 09 g
	ゼラチン		1. 46 g
	カプラーC p - 1		0. 30 g
	カプラーC p - 2		0. 30 g
	化合物C p d - C		2. 0mg
	高沸点有機溶媒O i l - 3		0. 10 g
【0181】	第6層：高感度赤感性乳剤層		
	乳剤D	銀量	0. 37 g
	乳剤E	銀量	0. 21 g
	ゼラチン		1. 45 g
	カプラーC p - 1		0. 18 g
	カプラーC p - 2		0. 40 g
	カプラーC p - 3		0. 02 g
	化合物C p d - D		3. 0mg
	高沸点有機溶媒O i l - 3		0. 13 g
【0182】	第7層：中間層		
	ゼラチン		0. 40 g
	混色防止剤C p d - E		0. 02 g
	高沸点有機溶媒O i l - 1		0. 02 g
	染料E - 2の固体分散物		0. 01 g
【0183】	第8層：中間層		
	黄色コロイド銀	銀量	0. 04 g
	ゼラチン		1. 20 g
	化合物C p d - C		0. 15 g
	高沸点有機溶媒O i l - 2		0. 46 g
	染料E - 1の固体分散物		0. 10 g
	添加物M - 1		0. 05 g
【0184】	第9層：低感度緑感性乳剤層		
	乳剤F	銀量	0. 40 g
	表面および内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径0. 1 μ m、 ヨード含率1モル%）		
		銀量	0. 04 g
	ゼラチン		1. 60 g
	カプラーC p - 4		0. 02 g
	カプラーC p - 5		0. 10 g
	カプラーC p - 6		0. 02 g
	カプラーC p - 7		0. 15 g
	化合物C p d - C		0. 9mg
	化合物C p d - F		9. 0mg
	高沸点有機溶媒O i l - 3		0. 23 g
【0185】	第10層：中感度緑感性乳剤層		
	乳剤G	銀量	0. 37 g
	乳剤H	銀量	0. 12 g
	ゼラチン		0. 93 g
	カプラーC p - 4		0. 25 g

(52)

	101		102
	カブラーC p - 5		0. 0 2 g
	カブラーC p - 7		0. 0 2 g
	化合物C p d - C		0. 6 m g
	化合物C p d - F		7. 0 m g
	高沸点有機溶媒O i l - 3		0. 1 2 g
【0186】	第11層：高感度緑感性乳剤層		
	乳剤I	銀量	0. 3 7 g
	乳剤J	銀量	0. 2 8 g
	ゼラチン		1. 7 4 g
	カブラーC p - 4		0. 4 0 g
	カブラーC p - 5		0. 0 2 g
	カブラーC p - 7		0. 0 2 g
	化合物C p d - C		1. 3 m g
	化合物C p d - F		0. 0 2 g
	高沸点有機溶媒O i l - 3		0. 2 6 g
【0187】	第12層：中間層		
	ゼラチン		0. 3 9 g
	化合物C p d - C		0. 0 2 g
	ホルマリンスカベンジャーC p d - G		1. 2 0 g
	ホルマリンスカベンジャーC p d - H		0. 3 8 g
	高沸点有機溶媒O i l - 2		0. 0 9 g
	添加物M - 1		0. 1 1 g
【0188】	第13層：イエローフィルター層		
	黄色コロイド銀	銀量	0. 1 9 g
	ゼラチン		0. 0 5 g
	混色防止剤C p d - E		0. 0 5 g
	混色防止剤C p d - I		0. 0 1 g
	高沸点有機溶媒O i l - 2		0. 0 2 g
	染料E - 3の微結晶固体分散物		0. 0 5 g
	添加物M - 1		0. 6 3 g
【0189】	第14層：中間層		
	微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0. 0 6 μ m、Ag I含量1モル%）		
		銀量	0. 1 0 g
	ゼラチン		0. 3 3 g
	混色防止剤C p d - E		0. 0 3 g
【0190】	第15層：低感度青感性乳剤層		
	乳剤K	銀量	0. 2 5 g
	乳剤L	銀量	0. 1 2 g
	乳剤M	銀量	0. 1 2 g
	ゼラチン		1. 5 7 g
	カブラーC p - 8		0. 6 3 g
【0191】	第16層：高感度青感性乳剤層		
	乳剤M	銀量	0. 1 0 g
	乳剤N	銀量	0. 1 3 g

(53)

103	104
乳剤O	銀量 0.30 g
ゼラチン	1.92 g
カブラーCp-8	1.00 g
カブラーCp-9	0.10 g
カブラーCp-10	0.10 g

【0192】

第17層：第1保護層

ゼラチン	1.37 g
紫外線吸収剤U-1	0.02 g
紫外線吸収剤U-4	0.01 g
紫外線吸収剤U-5	0.04 g
染料D-2	0.01 g
染料D-3	0.02 g
染料D-4	5.0 mg
染料D-5	5.0 mg
染料D-6	0.02 g

【0193】

第18層：第2保護層

コロイド銀	銀量 0.1 mg
微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、AgI含量1モル%）	銀量 0.10 g
ゼラチン	0.66 g

【0194】

第19層：第3保護層

ゼラチン	1.39 g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ m）	8.0 mg
メチルメタクリレートとメタクリレートの6：4の共重合体 （平均粒径1.5 μ m）	0.23 g
シリコンオイル	0.03 g
界面活性剤W-1	3.0 mg
界面活性剤W-2	6.0 mg

【0195】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-11を添加した。試料B-01において化合物F-6は第19層に感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.3ミリモルになるように添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3～W-7を添加した。*

*更に防腐、防黴剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

【0196】また、支持体の反対側にはバック層として以下の層を塗布した。

B-1層：バック層

酸処理ゼラチン	2.0 g
紫外線吸収剤U-1	0.1 g
紫外線吸収剤U-2	0.05 g
紫外線吸収剤U-3	0.03 g
高沸点有機溶媒Oil-1	0.1 g
添加剤 M-1	0.6 g
添加剤 M-2	0.7 g

【0197】

B-2層：バック第1保護層

酸処理ゼラチン	9.0 g
---------	-------

【0198】

(54)

105

B-3層：バック第2保護層

アルカリ処理ゼラチン

ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μm）

メチルメタクリレートとメタクリレート6：4の

共重合体（平均粒径1.5 μm）

硫酸バリウム・ストロンチウムの粒子

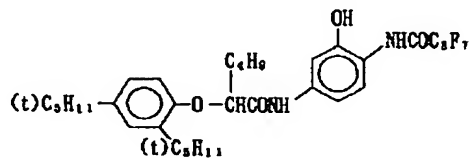
（平均粒径1.4 μm）

界面活性剤W-2

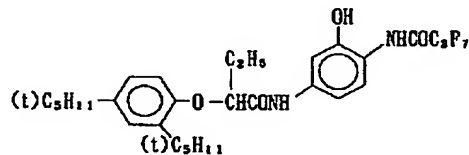
界面活性剤W-3

【0199】試料B-01の各層には上記塗布組成物以外に、塩化ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、塗布用界面活性剤W-6、乳化用界面活性剤W-4、およびゼラチン硬膜剤H-1を添加した。また、各層には防腐、防霉剤として、フェノール、1,2-ベン*

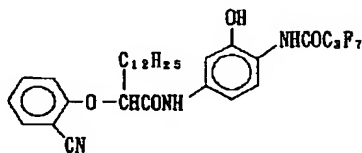
Cp-1



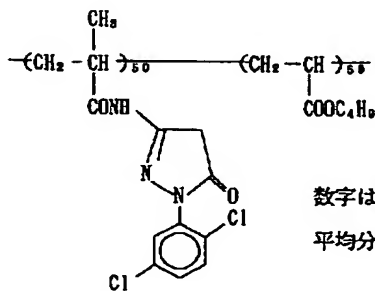
Cp-2



Cp-3



Cp-4



数字は重量%

平均分子量：約25,000

【0201】

【化48】

106

1.5 g

0.02 g

0.05 g

0.15 g

5 mg

50 mg

10 * ギイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、イソチオシアン酸フェニルおよびフェネチルアルコールを添加した。

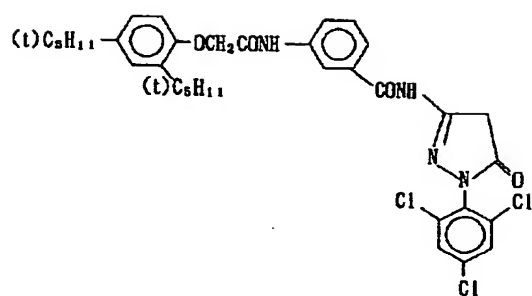
【0200】

【化47】

(55)

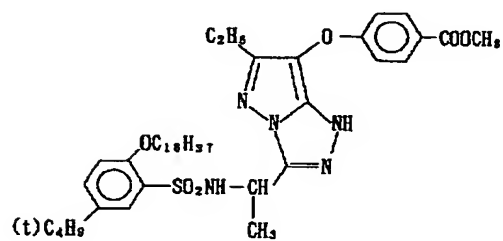
107

Cp-5

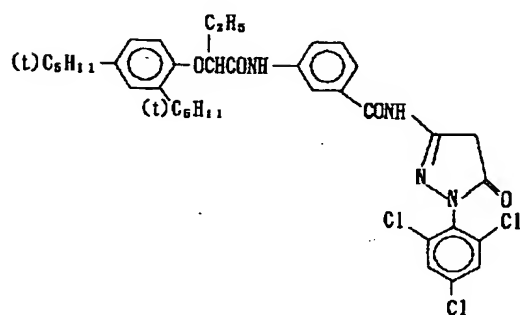


108

Cp-6



Cp-7

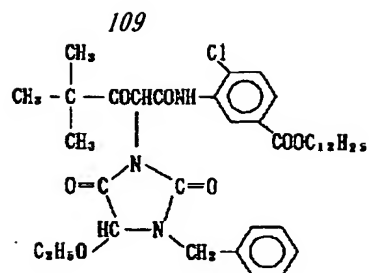


【0202】

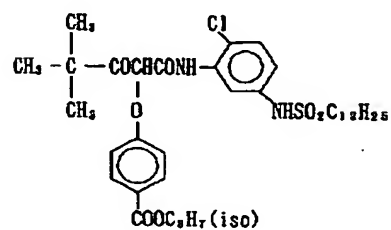
【化49】

(56)

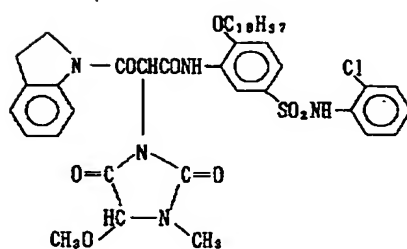
Cp-8



Cp-9



Cp-10



【0203】
【化50】

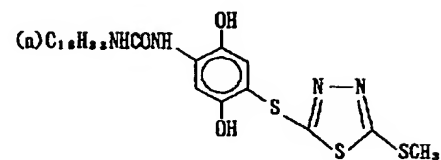
110

Oil-1 フタル酸ジブチル

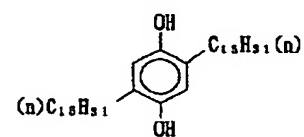
Oil-2 (iso-C₈H₁₇)₂P=O

Oil-3 リン酸トリクレジル

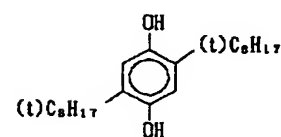
Cpd-A



Cpd-B



Cpd-C

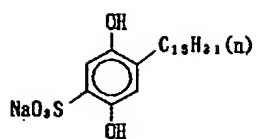


【0204】
【化51】

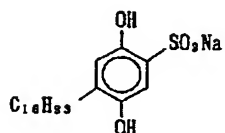
(57)

Cpd-D

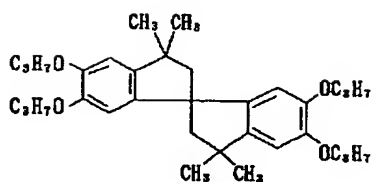
III



Cpd-E



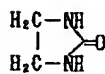
Cpd-F



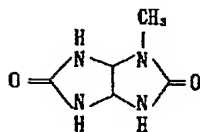
[0205]

[化52]

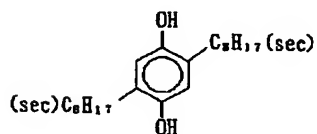
Cpd-G



Cpd-H



Cpd-I

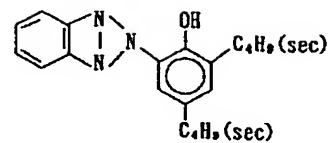


112

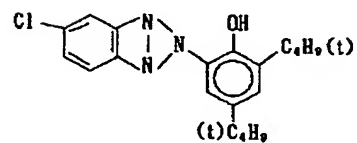
[0206]

[化53]

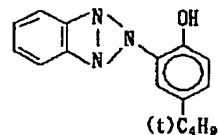
U-1



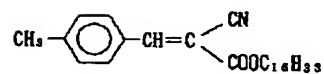
U-2



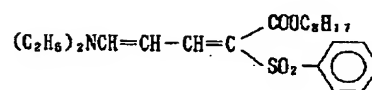
U-3



U-4



U-5



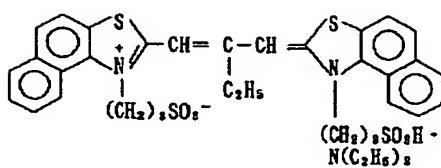
[0207]

[化54]

(58)

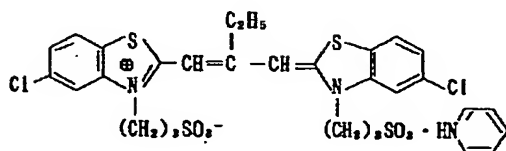
113

S-1

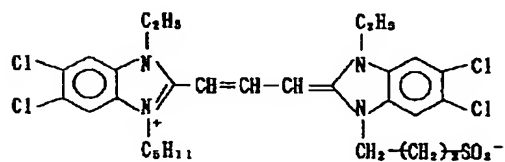


114

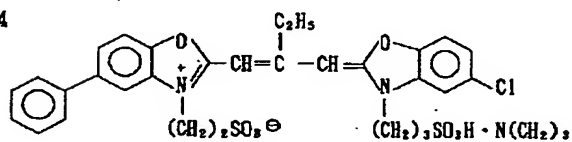
S-2



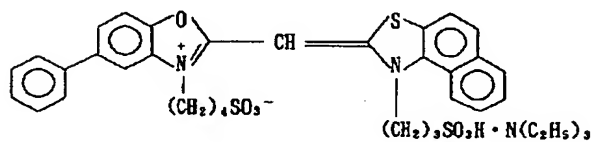
S-3



S-4



S-5



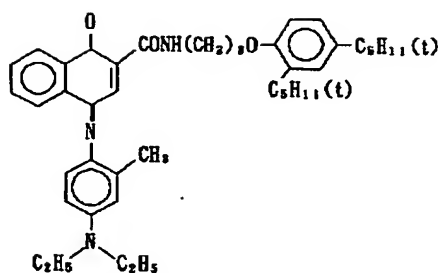
【0208】

【化55】

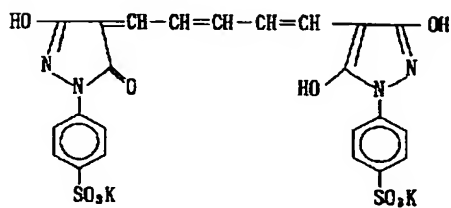
(59)

D-1

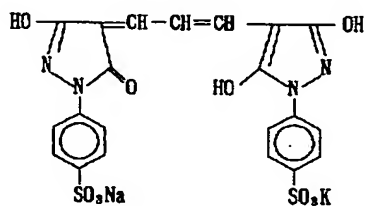
115



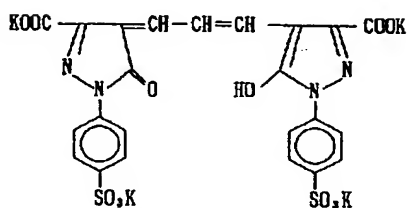
D-2



D-3



D-4

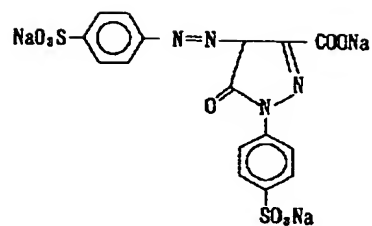


[0209]

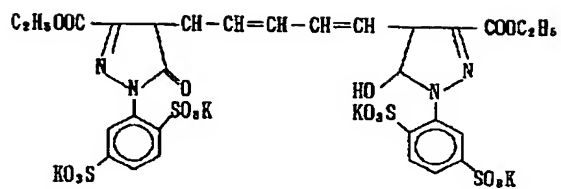
116

【化56】

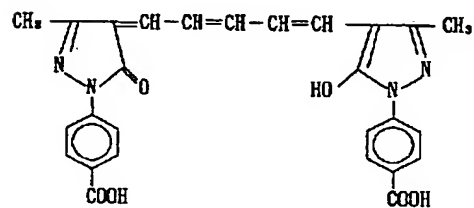
D-5



D-6



E-1



[0210]

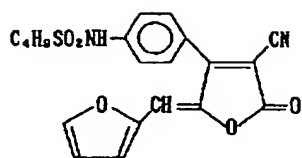
30

【化57】

(60)

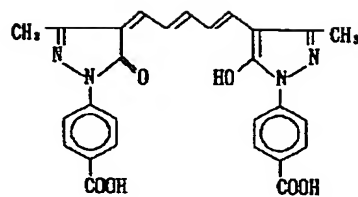
117

E - 2

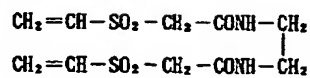


118

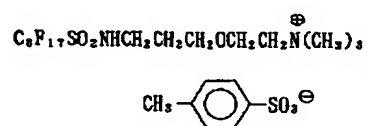
E - 3



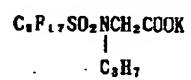
H-1



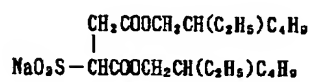
W-1



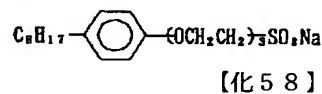
W-2



W-3



W-4



【0 2 1 1】

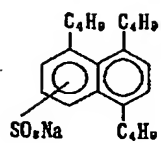
【化 5 8】

(61)

119

120

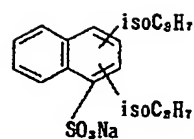
W-5



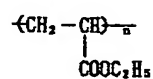
W-6



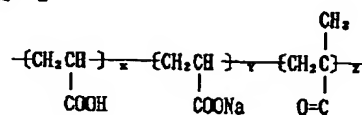
W-7



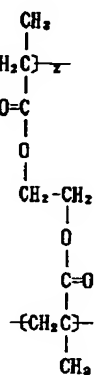
M-1



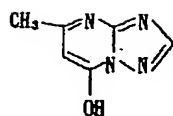
M-2



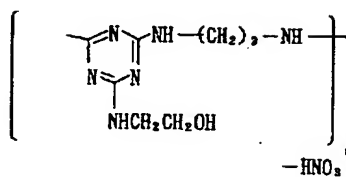
x:y:z:=42.5:7.5:50



F-1



F-2



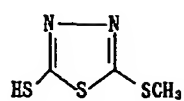
-HNO3

【0212】

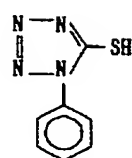
30

【化59】

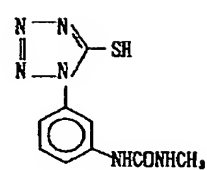
(62)

121
F-3

F-4

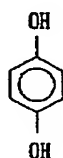


F-5

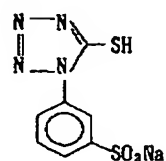


122

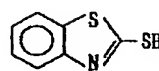
F-6



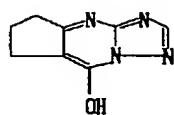
F-7



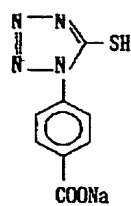
F-8



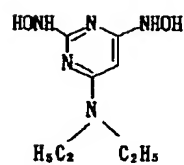
F-9



F-10



F-11



{ 0 2 1 3 }

【表5】

(63)

123

124

表 5

乳剤名	粒子の特徴	球相当平均 粒子サイズ (μm)	変動係数 (%)	沃度含率 (%)
A	表面低沃度3重構造単分散 立方体粒子	0.12	8	4.5
B	表面低沃度3重構造単分散 立方体粒子	0.14	12	4.5
C	4重構造立方体粒子	0.28	15	4.5
D	4重構造立方体粒子	0.35	15	4.5
E	多分散双晶粒子	1.15	28	3.0
F	表面低沃度3重構造単分散 立方体粒子	0.32	12	2.0
G	Rh塩をドーブした表面低沃度 3重構造立方体粒子	0.35	16	4.7
H	4重構造立方体粒子	0.43	12	4.7
I	単分散平板粒子 アスペクト比6.0	0.56	14	4.0
J	単分散平板粒子 アスペクト比9.0	1.20	18	3.0
K	Rh塩をドーブした表面低沃度 3重構造立方体粒子	0.25	8	2.2
L	表面低沃度3重構造立方体粒子	0.22	12	2.2
M	表面低沃度3重構造立方体粒子	0.46	13	2.2
N	多分散双晶粒子	0.72	25	1.5
O	多分散平板粒子 アスペクト比2.5	1.82	28	1.5

【0214】

【表6】

表6 各乳剤の分光増感

乳剤名	添加した増感色素	添加量 (10^{-4} モル/銀モル)
A	S-1/S-2	4.0/4.0
B	S-1/S-2	4.0/4.0
C	S-1/S-2	1.9/1.9
D	S-1/S-2	1.7/1.7
E	S-1/S-2	1.7/0.6
F	S-3/S-4	6.0/0.6
G	S-3/S-4	5.0/0.5
H	S-3/S-4	2.5/0.3
I	S-4	5.0
J	S-4	3.0
K	S-5	3.2
L	S-5	4.1
M	S-5	3.0
N	S-5	1.7
O	S-5	2.0

【0215】試料B-01に含有させるカプラーと固定性染料を第7表に示したように変更した以外は同様にし、試料B-02～B-10を作成した。なお第7表に記載されていない高沸点有機溶媒、添加剤、ゼラチン等は*

* 試料B-01から変更していないことを表す。

【0216】

【表7】

表7. 複製画像作成用感光材料の処方内容

試料	第4・5・6層含有のシアンカプラー	第9・10・11層含有のマゼンタカプラー	第2層含有の染料D-1の塗布量	最低透過濃度
B-01			9.0mg/m ²	0.12
B-02	B-01よりCp-1の1-2をC-26に変更	B-01と同じ	9.0	0.12
B-03	B-01と同じ	B-01よりCp-6をC-4に変更	9.0	0.12
B-04	B-02と同じ	B-03と同じ	9.0	0.12
B-05	B-01と同じ	B-01と同じ	36.0	0.22
B-06	B-02と同じ	B-02と同じ	36.0	0.22
B-07	B-03と同じ	B-03と同じ	36.0	0.22
B-08	B-04と同じ	B-04と同じ	36.0	0.12
B-09	B-02と同じ	B-03と同じ	18.8	0.15
B-10	B-02と同じ	B-03と同じ	27.0	0.18

【0217】上記感光材料は項目Aの画像形成方法と同様の処理を行い複製画像を形成させた。

【0218】C. 色再現性の評価

試料A-01～A-10を35mm幅に裁断しバトロネ形態に加工、カメラに装填してマクベス社製カラーチェッカーチャートを撮影し各々前述の現像処理を施し

た。得られたオリジナル画像にタングステン光を透過させ、試料B-01～B-10にプリントし、現像処理を行った。マクベスチャートのRGB濃度を測定し各々色度図上にプロットし、オリジナル画像と複製画像のプロット位置の原点からの角度差を求めた。以上の結果をまとめて表8ないし表9に示す。

(65)

127

128

【0219】

* * 【表8】

表8. オリジナル画像と複製画像の色相差 (その1)

Run No.	オリジナル画像作成用感光材料	本発明のマゼンタカラー	本発明のシアンカラー	最低透過濃度	複製画像作成用感光材料	本発明のマゼンタカラー	本発明のシアンカラー	最低透過濃度	備考	濃度0.4の赤の色度差	濃度0.4の青の色度差
1	A-04	有り	無し	0.13	B-04	有り	無し	0.12	本発明	3	4
2	A-04	有り	無し	0.13	B-09	有り	無し	0.15	本発明	5	6
3	A-04	有り	無し	0.13	B-10	有り	無し	0.18	本発明	9	9
4	A-04	有り	無し	0.13	B-08	有り	無し	0.22	比較例	17	19
5	A-09	有り	無し	0.16	B-04	有り	無し	0.12	本発明	4	4
6	A-10	有り	無し	0.19	B-04	有り	無し	0.12	本発明	5	5
7	A-05	有り	無し	0.23	B-04	有り	無し	0.12	本発明	8	12
8	A-02	有り	有り	0.13	B-04	有り	無し	0.12	本発明	3	2
9	A-03	有り	無し	0.13	B-02	有り	有り	0.12	本発明	1	2
10	A-02	有り	有り	0.13	B-02	有り	有り	0.12	本発明	1	1
11	A-01	無し	有り	0.13	B-01	無し	有り	0.12	本発明	7	4
12	A-02	有り	有り	0.13	B-01	無し	有り	0.12	本発明	5	4

【0220】

※ ※ 【表9】

表9. オリジナル画像と複製画像の色相差 (その2)

Run No.	オリジナル画像作成用感光材料	本発明のマゼンタカラー	本発明のシアンカラー	最低透過濃度	複製画像作成用感光材料	本発明のマゼンタカラー	本発明のシアンカラー	最低透過濃度	備考	濃度0.4の赤の色度差	濃度0.4の青の色度差
13	A-01	無し	有り	0.13	B-02	有り	有り	0.12	本発明	6	4
14	A-02	有り	有り	0.13	B-02	有り	有り	0.12	本発明	4	4
15	A-05	無し	有り	0.23	B-01	無し	有り	0.12	本発明	10	9
16	A-06	有り	有り	0.23	B-01	無し	有り	0.12	本発明	6	5
17	A-07	無し	有り	0.23	B-02	有り	有り	0.12	本発明	9	8
18	A-08	有り	有り	0.23	B-02	有り	有り	0.12	本発明	4	3
19	A-01	無し	有り	0.13	B-05	無し	有り	0.22	本発明	13	6
20	A-02	有り	有り	0.13	B-05	無し	有り	0.22	本発明	9	10
21	A-03	無し	有り	0.13	B-06	有り	有り	0.22	本発明	10	5
22	A-04	有り	有り	0.13	B-06	有り	有り	0.22	本発明	7	8
23	A-07	無し	無し	0.23	B-07	無し	無し	0.22	比較例	30	37
24	A-07	無し	無し	0.23	B-03	無し	無し	0.12	比較例	27	37

【0221】視覚的な評価も含め例えば以下のようなことが解った。

(1) Run-No. 24に対してオリジナル画像形成と複製画像形成に本発明のマゼンタカラーを使用したNo. 7は赤および青の色再現性に優れ、視覚的にも純粋な色が得られていた。

(2) Run-No. 1から4に向けて複製画像形成用材料の最低透過濃度が上がると、淡い色の再現が極度に悪化した。

(3) Run-No. 1に対して8あるいはRun-No. 1や8に対 50

して9、10の如く本発明のシアンカラーをオリジナル画像形成あるいは複製用画像形成に使用すると特に寒色系の再現が良化した。

(4) Run-No. 24に対してオリジナル画像形成と複製画像形成に本発明のシアンカラーを使用したNo. 15は赤および青の色再現性に優れ、視覚的にも純粋な色が得られていた。

(5) Run-No. 11に対して12のようにオリジナル画像形成、あるいはNo. 11、12に対して13、14のように複製用画像形成に本発明のマゼンタカラーを

(66)

129

使用したときは特に暖色系の色再現性が向上した。

【0222】（実施例-2）実施例-1の試料A-01～A-07、B-01～B-04の支持体、下塗り層等を以下のように変更し試料C-01ないし試料C-18を作成した。

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。市販のポリエチレン-2、6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを常法により乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し140℃で3.0倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.0倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。さらに、その一部を直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付*

ゼラチン	3 g
蒸留水	25 ml
ソジウム α-スルホ-2-エチルヘキシルサキシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g
サリチル酸	0.1 g
ジアセチルセルロース	0.5 g
p-クロロフェノール	0.5 g
レゾルシン	0.5 g
クレゾール	0.5 g
(CH ₂ =CHSO ₂ CH ₂ CH ₂ NHCO) ₂ CH ₂	0.2 g
トリメチロールプロパンのアジリジン3倍モル付加物	0.2 g
トリメチロールプロパン-トルエンジイソシアナートの3倍モル付加物	0.2 g
メタノール	15 ml
アセトン	85 ml
ホルムアルデヒド	0.01 g
酢酸	0.01 g
濃塩酸	0.01 g

【0223】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面に、バック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層、および滑り層を塗設した。

3-1) 帯電防止層の塗設

3-1-1) 導電性微粒子分散液(酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液)の調製

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し、均一溶液を得た。この溶液に、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈澱を得た。得られた共沈澱を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈澱を得た。

【0224】赤褐色コロイド状沈澱を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため、沈澱に水を加え遠心※

3-1-1) で作製の導電性微粒子分散液

130

* けて、110℃、48時間の熱履歴を与えた。

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理、および火焰処理をした後、それぞれの面に下記組成の下塗液を塗布して、下塗層を延伸時高温面側に設けた。コロナ放電処理はピラーPillar社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、30cm幅支持体を20m/分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より、被処理物は0.375KV・A・分/m²の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6KHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。又UV放電処理は、75℃で加熱しながら放電処理した。さらにグロー放電処理は、円柱電極で3000Wで30秒間照射した。

※分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し、過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈澱200重量部を水1500重量部に再分散し、650℃に加熱した焼成炉に噴霧し、青味がかった平均粒径0.005μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は5Ω・cmであった。上記の微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル(商品名ダイノミル; WILLYA. BACHOFENAG製)で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。この時の二次凝集体の平均粒径は約0.04μmであった。

【0225】3-1-2) 導電性層の塗設

下記の処方による導電性層を乾燥膜厚が0.2μmになるように塗布し、115℃で60秒間乾燥した。

20重量部

(67)

131	ゼラチン	132	2重量部
	水		27重量部
	メタノール		60重量部
	p-クロロフェノール		0.5重量部
	レゾルシン		2重量部
	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル		0.01重量部

得られた導電性膜の抵抗は、108.0 Ω (100V)であり、優れた帯電防止性能を有するものであった。

3-2) 磁気記録層の塗設

磁性体Co-被着 γ -Fe₂O₃ (長軸0.14 μm、単軸0.03 μmの針状、比表面積41 m²/g、飽和磁化89 emu/g、表面は酸化アルミと酸化珪素でそれぞれFe₂O₃の2重量%で表面処理されている、保磁力9300e、Fe+2/Fe+3比は6/94) 1100gを水220g及びポリ*

* (重合度16) オキシエチレンプロピトリメトキシシランのシランカップリング剤を150g添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で一昼夜乾燥し、水を除去した後、110℃、1時間加熱して表面処理をした磁気粒子を作製した。さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて混練した。

上記表面処理済み磁気粒子	1000g
ジアセチルセルロース	17g
メチルエチルケトン	100g
シクロヘキサノン	100g

さらに、以下の処方でサンドミル (1/4 G) で200※ ※rpm、4時間微細分散した。

上記混練品	100g
ジアセチルセルロース	60g
メチルエチルケトン	300g
シクロヘキサノン	300g

さらにジアセチルセルロースと、硬化剤としてトリメチロールプロパントルエンジイソシアナートの3倍モル付加物をバインダーに対して20wt%添加した。得られた液の粘度が約80CPとなるように、等量のメチルエチルケトンとシクロヘキサノンで希釈した。又、塗布は、上記の導電性層の上にバーコーターで膜厚が1.2 μmとなるように行った。磁性体の量は62 mg/m²となるように塗布した。またマツト剤としてシリカ粒子 (0.3 μm) と研磨剤の酸化アルミ (0.5 μm) をそれぞれ10 mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6★

★分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。X-ライトのステータスMでブルーフィルターを用いた時の、磁気記録層のD_Bの色濃度の増加分は約0.1であった。また、磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2 emu/m²、保磁力9230e、角形比は65%であった。

【0227】3-3) 滑り層の調製

下記処方液を化合物の固形分塗布量が下記のように塗布し、110℃で5分乾燥させて滑り層を得た。

ジアセチルセルロース	25 mg/m ²
C ₆ H ₁₃ CH(OH)C ₁₀ H ₂₀ COOC ₄₀ H ₈₁ (化合物a)	6 mg/m ²
C ₅₀ H ₁₀₁ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₆ H (化合物b)	9 mg/m ²

なお、化合物a/化合物b (6:9) は、キシレンとプロピレングリコールモノメチルエーテル (容量比1:1) 溶媒中で105℃に加熱、溶解し、この液を10倍量のプロピレングリコールモノメチルエーテル (25℃) に注加して微細分散液とした。さらに5倍量のアセトン中で希釈した後、高圧ホモジナイザー (200気圧) で再分散し、分散物 (平均粒径0.01 μm) にしてから添加して用いた。得られた滑り層の性能は、動摩擦係数0.06 (5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6 cm/minute)、静摩擦係数0.07 (クリップ法) であり、優れた特性を有する。また後述する乳剤面との滑り特性も動摩擦係数0.12であった。

【0228】4) 感材層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、実施例-1

の試料と同一の各層を重層塗布し、それぞれ試料C-01~C-10、D-01~D-10とした。

【0229】上記試料を実施例-1と同様に露光・現像処理したところ、実施例-1同様に本発明において良好な結果が得られた。

【0230】(実施例-3) 実施例-1および実施例-2において、オリジナル画像の透過光を複製用感光材料に対して面露光で露光する複製画像の形成方法を行ったのに対して、オリジナル画像を走査露光した透過光を時系列で光学素子で読みとった後、この情報を再び操作露光によりの試料B-01ないし試料B-10に焼き付ける方法に変更して色再現性を比較した。この方法における複製においても実施例-1同様、本発明において良好な結果が得られた。

(68)

133

【0231】

【発明の効果】本発明により、彩度およびハイライト階調再現が向上した複製カラー画像を得ることができ、特

134

に透過型のカラー反転感光材料の忠実な複製画像を提供することができる。